# ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS R. FRESENIUS
L. FRESENIUS

101. BAND

MIT 58 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1935

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

# Inhaltsverzeichnis.

## Originalabhandlungen.


Seite

**Babitsch, S.,** Maßanalytische Bestimmung des glycerinphosphorsauren Natriums nebst Bemerkungen über glycerinphosphorsaures Calcium . . . . . 398

**Balanescu, G.,** Die quantitative Bestimmung von Zirkon mit o-Oxychinolin (mit 1 Abbildung) . . . . . 101

**Balarew, D.,** Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallen I (mit 10 Abbildungen) . . . . . 161

**Barsch, H.,** Das Schüttelreagensglas, ein neues Glasgerät (mit 1 Abbildung) . . . . . 194

**Barsch, H.,** Untersuchung von Spirituosen mit Hilfe der Quarzlampe 388

**Blanck, A.,** Eine empfindliche Reaktion auf Thiosulfat-Ion . . . . . 194

**Castiglioni, A.,** Farben-Reaktionen zur Unterscheidung des Tetrahydronaphthalins vom Decahydronaphthalin . . . . . 414

**Cernătescu, G.** und **Gheller, E.,** Eine Methode zur colorimetrischen Bestimmung der Salpetersäure und der Nitrate . . . . . 402

**Chirnoagă, E.,** Neue Indikatoren für argentometrische Titrierungen . 31

**Cuvelier, B. V. J.,** $Hg(SCN)_4''$ als Reagens auf Kobalt. Vergleich von $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$, $K_2Hg(SCN)_4$ und $Na_2Hg(SCN)_4$ (mit 1 Abbildung) . . . . . 108

**Deckert, W.,** Zur Frage des physiologischen Arsens und der Verwendung des Kjeldahlkolbens zu seinem Nachweis . . . . . 338

**Fedorow, B.** und **Spryskow, A.,** Die Farbenreaktionen und die spektrophotometrische Bestimmung der Nitronaphthaline (mit 2 Abbildungen) . . . . . 188

**Fischer, Hellmut, Leopoldi, Grete** und **von Uslar, Horst,** Quantitative Bestimmung kleiner Silbermengen mit Dithizon . . . . . 1

**Funk, H.** und **Römer, F.,** Über die quantitative Bestimmung einiger Metalle mittels Anthranilsäure. IV. Die Bestimmung des Bleies und des Quecksilbers . . . . . 85

**Guzelj, L.,** Einfluß der Säuren auf die potentiometrische Chlorid-Titration (mit 4 Abbildungen) . . . . . 257

**Hiltner, W.** und **Gittel, W.,** Beiträge zur Systematik eines potentiometrischen Analysenganges. III. Mitteilung: Die Abtrennung und Bestimmung von Hg . . . . . 28

**Illarionow, W. W.** und **Ssolowjewa, Nina A.,** Ein rationelles Verfahren zur Verwendung von Selen in der Kjeldahl-Methode (Mikro- und Halbmikromodifikationen) . . . . . 254

**Korenman, I. M.,** Nachweis von Ferricyaniden in Gegenwart von Ferrocyaniden . . . . . 417

**Kraemer, W.,** Beiträge zur Spektralanalyse mit Hilfe von empfindlichen, in dem der Glasoptik zugänglichen Gebiet liegenden Linien: Messungen im Funkenspektrum einer schwefelhaltigen Chromnickel-Kohlenstoff-Sonderlegierung . . . . . 23

Seite

**Loch, P.,** Eine neuartige Vorrichtung zur quantitativen Gewinnung von Dialysaten (mit 1 Abbildung) . . . . . 385

**Lockemann, G.,** Schlußwort zu den Ausführungen von Dr. W. Deckert: „Zur Frage des physiologischen Arsens und der Verwendung des Kjeldahlkolbens zu seinem Nachweis“ . . . . . 340

**Löbering, J.,** Potentiometrische Titrationen von Sulfit und Sulfoxylat allein und in Gegenwart von Hyposulfit (mit 4 Abbildungen) . 392

**Meier, F. W.** und **Stuckert, L.,** Über die quantitative Bestimmung der Kieselsäure in unlöslichen Silicaten. 4. Mitteilung: Zur Kenntnis der Kieselsäure und Silicate . . . . . 81

**Mika, J.,** Die Mikrobestimmung der Alkalicarbonate. Mikroalkalimetrische Studien II. . . . . 270

**Müller, Erich** und **Adelsberger, A.,** Maßanalytische Bestimmung der freien Säure in Eisensalzlösungen . . . . . 178

**Neumann, W.,** Beiträge zur colorimetrischen $p_H$-Bestimmung bei höheren Temperaturen. III. Mitteilung (mit 5 Abbildungen) . . . . . 89

**Schleicher, A.,** Qualitative Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie (mit 5 Abbildungen) . . . . . 241

**Schleicher, A.** und **Brecht-Bergen, N.,** Beiträge zur mikrochemischen Spektralanalyse im Hochfrequenzfunken (mit 6 Abbildungen) . 321

**Spacu, G.** und **Drăgulescu, C.,** Über eine neue potentiometrische Methode für die Bestimmung der Sulfite . . . . . 113

**Stahl, W.,** Beiträge zur Borsäure-Alkohol-Flammenreaktion (mit 4 Abbildungen) . . . . . 342

**Stahl, W.,** Schnelle Bestimmung kleiner Bormengen durch die Intensität der Flammenfärbung (mit 3 Abbildungen) . . . . . 348

**Tananaeff, N. A.** und **Ponomarjeff, W. D.,** Nachweis von Arsen in Gegenwart von Antimon . . . . . 183

**Tananaeff, N. A.** und **Ponomarjeff, W. D.,** Maßanalytische Bestimmung von Sublimat mit Hilfe von Bleisulfid . . . . . 185

**Tananaeff, N. A.** und **Schulepowa, W. A.,** Tüpfelmethode zur Bestimmung der Kationen in Gegenwart von Phosphat-Ion . . . 179

**Taurinš, A.,** Die Bestimmung von Kobalt in Form einer neuen Komplexverbindung . . . . . 357

**Tschernichow, J. A.** und **Guldina, Eugenie J.,** Über die volumetrische Bestimmung von Beryllium und Silicium in Lösungen ihrer komplexen Fluoride . . . . . 406

---

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

**H. Brückner. L. Fresenius. R. Fresenius. A. Schleicher.**

Literatur (E. Zimmer. K. Menger. H. Thirring. H. Mark. F. Scheminzky. H. Hahn. Albrecht Schmidt. I. Koppel. H. Fromherz und A. King. W. Biltz. R. Sewig. H. Schwarz. E. Abderhalden. Marie Wreschner. F. Kirchner. R. Frerichs. H. Kauffmann. R. Dittler, G. Joos, E. Korschelt, G. Linck, F. Oltmanns und K. Schaum. H. Staudinger) . . . . . 38

Seite

Röntgenspektrographie (P. Günther. H. Stintzing. U. Dehlinger, R. Glocker und E. Kaupp. G. von Hevesy und J. Böhm. R. Glocker und W. Traub. A. J. H. Busé. A. Bouwers. P. Günther und I. N. Stranski. V. M. Goldschmidt und L. Thomassen. G. von Hevesy, V. Thal Jantzen und J. Nishina. Ida Noddack und W. Noddack. E. Schwarz von Bergkampf. C. E. Eddy und T. H. Laby) 42

Apparate (J. Friedrichs und H. v. Kruska. A. Hanak. F. Rappaport. J. Greenspan. E. J. Conway. W. Düsing. G. B. Crippa und M. Gallotti) [mit 3 Abbildungen] . . . . 279

Polarimetrische Analyse (E. Kahane und J. Rabaté) . . . . . 283

Die spezifische Wärme $C_p$ und die molare Entropie $(dS/dT)_p$ verschiedener flüssiger Kohlenstoffverbindungen (N. de Kolossowsky und W. W. Udowenko) . . . . . 283

Kritische Besprechung über die Bedeutung der richtigen Durchführung chemischer Analysen (G. E. F. Lundell) . . . . . 283

Die Methode der sich bewegenden Grenze zur Bestimmung der Überführungszahlen (G. S. Hartley und J. L. Moilliet) . . 283

Theoretische Formeln für Extraktionsvorgänge und ihren Gültigkeitsbereich (C. W. Griffin) . . . . . 284

Theoretische Erörterungen über die Art der Bildung des Mittelwertes aus mehreren Einzelbestimmungen (H. Niklas und M. Miller) . . . . . 284

Schmelzpunkt (J. Pirsch. H. L. Lochte) . . . . . 285

Molekulargewichtsbestimmungen von synthetischen hochpolymeren Stoffen mittels der Ultrazentrifuge (R. Signer und H. Gross) 286

Kolloidfragen (The Svedberg) . . . . . 286

Apparate (W. Reich-Rohrwig. A. R. Patton. C. Padovani und G. Monti) . . . . . 359

Trocknung und Wasserbestimmung (E. W. Blank. H. E. Hartig und B. Sullivan. A. Pfeiffer. K. Schultze. W. M. Thornton jun., R. Roseman und M. Neishloss. E. Moles und C. Roquero. F. Fairbrother. K. A. Borgen) 360

Optische Methoden (G. Naeser) [mit 1 Abbildung] . . . . . 363

Überblick über die verschiedensten polarographischen Meßmethoden unter Verwendung von Ultraviolettlicht (A. Cotton, R. Descamps, J. Duclaux, P. Jeantet, E. Darmois, M. Pauthenier und G. Bruhat. J. Grant und H. Procter Smith. L. P. Hammett, A. Dingwall und L. Flexser. H. Haberlandt) . . . . . 364

Grenzflächenspannung (J. C. Speakman. R. Dubrisay. M. Hartmann und H. Kägi) [mit 1 Abbildung] . . . . . 366

Literatur (A. Benninghoff, K. Beurlen, K. Hildebrandt und K. L. Wolf. Th. Wulf. K. Jellinek. A. Gatterer und J. Junkes. W. Manchot. E. Sauer) . . . . . 420

Gasanalyse (Y. Kauko. F. O. Barralet und C. E. Richards. H. W. Frevert und E. H. Francis. H. Winkelmann. S. Wehrli. Carba A.-G. J. E. Schmidt und J. C. Krantz jun. M. J. Martinek und W. C. Marti. D. F. Twiss und F. A. Jones. H. H. Weber. H. Görlacher. Department of Scientific and Industrial Research. Building Research Station. E. W. Blank. Hilde Bergerhoff. Marie Th. J. Lépine. P. W. Wilson. S. Juschtschenko. W. D. Treadwell und Th. Zürrer. W. I. Panassjuk. Martin Böhme. G. m. b. H.

Seite

C. D. Nenitzescu und C. Panä. J. R. Branham. M. Kleiber. R. S. Jakovlew. Mono G. m. b. H. A. L. Chaney. V. Porrazzo. H. Tropsch und W. J. Mattox. F. E. E. Germann. K. A. Gagos und C. A. Neilson. P. Clausing. A. Michels und G. W. Nederbragt. N. R. Campbell. J. J. S. Sebastian und H. C. Howard. P. Schuftan. R. Margaria. I. Fagelston. P. Malsallez. H. Claassen. J. Gollan. J. Buchtala. Brandl & Co., Komm.-Ges.) [mit 3 Abbildungen] 421

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

**H. Brückner. W. Dehio. L. Fresenius. M. Frommes. W. M. Hartmann. K. Schröder. R. Strohecker.**

Eisen (C. Ch. Grey. I. M. Kolthoff. E. A. Swift. F. Rappaport und E. Hohenberg. B. S. Sharma) . . . . . 47

Stahl (E. Maurer und F. Hartmann. F. Mylius, F. Foerster und G. Schoene. H. Schenck. Alexander Fischer. G. T. Dougherty. M. Dittrich und A. Leonhard. O. L. Barnebey, J. V. Mc Crae, R. L. Dowdell und L. Jordan. J. G. Thompson und J. S. Acken. J. H. S. Dickenson. P. Herasymenko und G. Pondělík. Th. R. Cunningham und R. J. Price. C. H. Herty, G. R. Fitterer und J. E. Eckel. J. J. Egan, W. Crafts und A. B. Kinzel) . . . . . 50

Ferrosilicium, Ferrophosphor (P. Klinger. Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. A. W. Winogradow, G. W. Rabowski und R. S. Oks) . . . . . 53

Cyanid (S. Morris und V. G. Lilly. Th. Richards und S. K. Singer. V. K. Krieble und A. L. Peiker) . . . . . 56

Ammoniak (E. W. Meeker und E. C. Wagner. R. T. Thomson) . . . . . 56

Selen (J. H. van der Meulen) . . . . . 57

Borsäure (H. L. Payne) . . . . . 58

Nitrat (J. E. Heck, H. Hunt und M. G. Mellon. A. Wassiljew. F. P. Treadwell und W. T. Hall. L. W. Winkler) . . . . 59

Nitrit (G. G. Rao und K. M. Pandalai) . . . . . 59

Literatur (R. Abegg. Fr. Auerbach. I. Koppel. A. von Antropoff. Remsen-Reihlen. W. Böttger. Erna Brennecke. K. Fajans. N. H. Furman. R. Lang. F. Feigl. H. Mathieu. W. Klemm. G. Jander und F. Jahr. J. Meisenheimer. H. Reihlen. A. Kohlrausch) . . . . . 116

Aufschluß von Silicaten, Ferrosilicium, Feldspat, Bauxit und ähnlichen Stoffen (P. V. Peterson und F. W. Bergstrom) . . . 118

Bestimmung von Arsenspuren (H. Griffon und M. Buisson) . 118

Nachweis von Chloriden neben anderen Halogeniden (W. Brahs) 119

Molybdän, Wolfram (G. v. Hevesy und R. Hobbie. L. C. Hurd und F. Reynolds. L. Losana und M. Jarach. G. Dotreppe. M. L. Holt. N. S. Ssingalowski und P. M. Porchunow) . . . . . 195

Legierungen (C. Fr. Miller. R. C. Chirnside. J. Brinn) . . . 199

Schnellbestimmung geringer Magnesiummengen in Gegenwart von Phosphorsäure (F. Thompson) . . . . . 200

Titan (W. W. Plechner und J. M. Jarmus. S. N. Rosanow und Walentina Alexandrowna Kasarinowa) . . . . . 200

Seite

Bestimmung des Kohlenstoffs mit besonderer Berücksichtigung der Produkte der Eisenhüttenindustrie (H. L. Campbell. G. E. F. Lundell, J. I. Hoffman und H. A. Bright. O. Kropf. C. M. Johnson. M. F. Garcia. R. Kraiczek und F. Sauerwald. A. Seuthe) . . . . . 287

Schwefelverbindungen (E. Benesch. P. P. Wiktorow. R. Dubrisay. M. A. Heath, M. W. Bray und C. E. Curran. C. J. Hansen, H. Werres, G. Hiller und K. Voituret. D. Harris. F. A. Eustis, F. B. Downing, L. S. Larsen und A. K. Scribner. G. Bredemann und H. Radeloff. A. Ponte. A. Grounds. W. I. Minajew, S. S. Frolow und G. M. Majorow) . . . . . 290

Arsenbestimmungen in den Gasen der Herstellung von Kontaktschwefelsäure (A. W. Winogradow und E. I. Tichwinskaja) 294

Vanadin, Thallium (G. H. Walden jun., L. P. Hammett und S. M. Edmonds. A. J. Berry. L. W. Andrews. M. B. Sapadinski und W. M. Shogina) [mit 1 Abbildung] . . . . 368

Untersuchung von Kalk und Kalkstein (I. Tananaeff. M. Lenglen. M. I. Blinowa. F. H. Fish und F. M. Taylor) . 372

Analyse von Cassiteriterzen (F. A. Feriantschitsch) . . . . . 434

Analyse von Konverter-Kupfer-Schlacke (S. J. Feinberg) . . . 435

Elektrolytische Kupferbestimmung in Aluminiumlegierungen (J. A. Kljatschko und G. F. Burlak) . . . . . 436

Bestimmung von Eisen in Erzen (B. A. Sossnowski) . . . . . 436

Sulfatbestimmung in Kryolithen (A. A. Borkowski und N. A. Porfirjew) . . . . . 437

Bestimmung des $SO_4$-Ions in Gegenwart von Chromaten (G. W. Rabowski und G. W. Raskatowa) . . . . . 437

Bestimmung des Schwefels durch Verbrennung in Stählen, Gußeisen usw. (E. J. Fogelsohn, N. W. Kalmikowa und M. J. Pipinikirowskie. G. G. Bogdanow) . . . . . 438

## III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

**L. Fresenius.**

Literatur (K. Bernhauer. F. Mayer. L. Zechmeister. H. Appel) . . . . . 203

Literatur (H. Saechtling) . . . . . 438

### 2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

**W. Dehio. O. Frhr. von Lupin. R. Strohecker.**

Nachweis von Inosit und Inosithexaphosphorsäureester (F. Fischler und F. H. Kürten) . . . . . 60

Mikroveraschungsverfahren für organisches Material (J. Erdös) . 60

Kohlenhydrate (V. J. Harding, Th. F. Nicholson, G. A. Grant, G. Hern und C. E. Downs. A. Castellani und F. E. Taylor. A. I. Kendall. G. C. Linder und D. D. van Slyke. Eagle. M. Somogyi. A. L. Raymond und J. G. Blanco. V. J. Harding und G. A. Grant. Spannuth und Power. Margrethe Sørensen und G. Haugaard. S. Fränkel und C. Jellinek. P. A. Levene und T. Mori. H. Bierry. Cl. Rimington. B. Lustig. S. P. L. Sørensen und Margrethe Høyrup. W. M. Dehn, K. E. Jackson und D. A. Ballard. V. Boulez) . . . . . 204

Seite

Äther (A. Lalande. L. W. Green und R. E. Schoetzow. A. A. Benedetti-Pichler und F. Schneider) [mit 1 Abbildung] . . . . . 439
Benzolsulfosäure (A. J. Kiprianow und E. D. Suitsch) . . . . 441

## IV. Spezielle analytische Methoden.

### 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

**W. Dehio. L. Fresenius. W. Fresenius. C. von der Heide. R. Strohecker.**

Blei und Zinn in Gefäßen und Lebensmitteln (E. Wohnlich. H. Cheftel und J. Blass. D. Florentin) . . . . . 61
Untersuchung von Konservierungsmitteln (F. Weiß. R. Fischer) 63
Nachweis und Bestimmung kleinster Mengen verunreinigender hochmolekularer Stoffe (H. Werner) . . . . . 65
Bestimmung des Hydrochinons (W. Preiß) . . . . . 65
Untersuchung von Erbsen (R. Neseni) . . . . . 67
Berechnung der Trockensubstanz in Tomatenkonserven (P. Guarnieri) . . . . . 67
Literatur (A. Bömer. A. Juckenack. J. Tillmans. W. Nathusius und H. Nelson. W. Hiltner. E. Prinz und R. Kampe) 119
Untersuchung von Milch (E. V. Jones. J. R. Stubbs und G. D. Elsdon. E. B. Grayson. W. F. Elvidge. Gl. Leavell und N. R. Ellis. F. W. Richardson) . . . . . 120
Beitrag zur Formalintitration der Proteine (D. W. Steuart) . . 122
Untersuchung von Fetten (Helen L. Wikoff, M. Busey und A. M. Kaplan. M. Auerbach. F. M. Biffen und Foster Dee Snell. W. Stoldt) . . . . . 122
Nachweis von Schlempeessig in Weinessig (H. Barsch) . . . . . 123
Untersuchung von Mehl (C. W. Brabender. A. Kling, J. Froidevaux und F. Dubois. G. de Condé und Ch. Heudebert) . . . . . 124
Präcipitinprobe (L. C. Haddon) . . . . . 124
Vorkommen und Ursprung von Blei in Sardinenkonserven (L. H. Lampitt und H. S. Rooke) . . . . . 125
Wein (G. Reif. H. Kreipe. E. Vogt. E. Alexis. J. Golse. L. Benvegnin und E. Capt. K. Bäßler und Fr. Trauth. Ch. Bertin. J. Hossack. G. Lherme. J. Filaudeau. J. H. Fabre und E. Brémond. Th. von Fellenberg. N. Roussopoulos) . . . . . 214
Literatur (Elisabeth Bischoff. A. Heiduschka und E. Möhlau) . . . . . 295
Fruchtsirupe, Marmeladen und Fruchtpräparate (J. Tillmans, P. Hirsch und R. Vaubel. A. Szent-Györgyi. Cl. Zäch. Fr. Wohack. F. Auerbach und H. Zeglin. Wilhelm Müller. F. Emanuele und M. Guastalla. B. G. Hartmann und F. Hillig. K. Taxner. F. Löwe. D. Schenk. D. W. Steuart. P. M. Silin und Z. A. Silina. E. Deér jun. J. F. Snell, L. Skazin, H. J. Atkinson und G. H. Findlay) 296
Untersuchung von vernierten Konservendosen (H. Serger und H. Schmalbruch) . . . . . 300
Literatur (A. Bömer, A. Juckenack und J. Tillmans. E. Gerfeldt. H. Patzsch) . . . . . 442

Seite

Untersuchung von Bier, Würze und Hefe (E. Rothenbach. R. Laster. P. Kolbach und R. Buse. O. Heinisch. J. Satava. W. Piratzky. H. Krwawnik. A. Heiduschka und Elisabeth Bischoff. W. Windisch und P. Kolbach. M. Hamburg. G. Bode. H. Fink und E. Berwald. Vl. Staněk und P. Pavlas. A. Boas. A. Herzfeld. F. M. Wieninger. E. Helm) [mit 1 Abbildung] . . . . . 443

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

**H. Brückner. L. Fresenius. K. Fresenius. P. Haas. R. Strohecker. O. Wehrmann.**

Bestimmung von Pyridinbasen in Gegenwart von Ammoniak (F. H. Rhodes und K. R. Younger) . . . . . 67

Untersuchung der Ölschiefer (J. Barlot) . . . . . 68

Casein (R. S. Snyder und H. C. Hansen. E. Sutermeister. C. W. Richards und L. W. Mc Fail) . . . . . 68

Korngrößenmessung (H. W. Gonell. H. Suida und H. Sadler) 69

Prüfung von verflüssigtem Butan auf seinen Gehalt an freiem Schwefel (F. M. Clothier jun.) . . . . . 70

Untersuchungen über die optimalen Bedingungen der Krystallisation von Rübenzucker (K. Sandera) . . . . . 70

Silicate, Ton, keramische Massen (M. Larcheveque. M. Vendl. W. Eichenberg. H. Löber. H. Harkort und H. J. Harkort. E. Herlinger und A. Ungewiß. E. Delfeld. R. C. Groves. M. Bichowsky und J. Gingold. W. N. Segshda. J. Kwascheninnikow und K. Kumanin. M. A. Besborodow. C. La Rotonda. O. Arrhenius) . . . . . 125

Glas und Email (S. R. Scholes. W. Mylius. A. Weberbauer. H. Jebsen-Marwedel. W. Dawihl) . . . . . 134

Schädlingsbekämpfung (F. Hengl. M. Harris. A. Travers. C. M. Smith, E. H. Hamilton und J. J. T. Graham. A. F. Swain und D. Green. L. L. English. L. H. Dawsey und A. J. Haas. H. Knight. H. Martin. R. S. Woglum. E. R. de Ong. G. P. Gray und E. R. de Ong. L. N. Staniland, F. Tutin und C. L. Walton. J. Houben. L. Dawsey) . . 137

Beizmittel (V. Kubelka. E. Schmidt. H. Kühl und B. Czyzewsky) . . . . . 143

Vorschriften zur Bestimmung der Haltbarkeit von Farben auf Bekleidungsstoffen gegen Waschen, Schweiß und Wasser (W. Pluzanski) . . . . . 144

Insektenbekämpfungsmittel (J. Vinas) . . . . . 146

Bodenuntersuchung (H. Neubauer. A. Kuke. K. Solon. A. Němec. N. W. Lobanow und A. M. Sweschnikow. F. Brüne, Th. Arnd, E. Günther und A. Poock. H. Niklas, H. Poschenrieder und A. Hock. H. Niklas, H. Poschenrieder und J. Trischler. H. Niklas und M. Miller. L. E. Kießling. P. Lohmann. K. Ihle und W. Stollenwerk. S. Gericke. E. Doktor. W. Sauerlandt. W. Lesch. A. A. J. v. 'Sigmond. O. Arrhenius. A. Němec, J. Laník und Anna Koppová. W. R. G. Atkins. R. G. Warren und A. J. Pugh. L. Dworak. E. Becker. H. Visser. F. S. Ssobolew. O. Franck. G. Sundelin, O. Franck und C. Larson. S. Osugi, S. Yoshie und N. Nishigaki. P. L.

Seite

Hibbard. H. J. Harper. E. Truog. B. Dirks und F. Scheffer. Naehring. W. Wöhlbier und K. Naumann) . . 146

Bodenuntersuchung (M. Trénel und H. I. Frey. A. Reifenberg. O. Arrhenius. U. Springer. L. Zechmeister. K. Simon. W. Hoffmann. S. T. Jensen. T. H. Hopper. F. Terlikowski, S. Sozański und B. Nowicki. C. J. Schollenberger. G. Leoncini) . . . . . 222

Probenahme und Untersuchung von Torfstreu (M. Popp) . . . . 227

Kritische Untersuchungen über die Bestimmung des Huminsäuregehaltes in verdünnten Lösungen mit Kaliumpermanganat (D. J. W. Kreulen) . . . . . 228

Bodenuntersuchung (G. Bouyoucos. E. H. Reinau. W. M. Shaw. C. J. Schollenberger. E. Jung. H. Biltz und W. Biltz. K. Nehring. S. Katakousinos und A. Papadimitriou. P. Pfeffer. I. N. Antipov-Karatajev und V. N. Filippova. N. Bengtsson. G. S. Fraps und A. J. Sterges. A. Němec und Anna Koppová) . . . . . 301

Bodenuntersuchung (E. Ungerer. J. C. Dragan. V. Novák und P. Hrubeš. P. Köttgen und H. Heuser. M. Köhn. G. J. Bouyoucos. M. W. Iwanowa. A. Marquardt. A. Reifenberg. St. Kühn. J. Behr und R. Köhler. K. Utescher. A. von Nostitz. A. Arland) . . . . . 374

Wassergehalt von Bleicherden (E. W. Zublin. P. G. Nutting) 377

Literatur (E. Berl. A. Herzog. L. Ivanovszky. J. Leick) 448

Mikrochemie (F. S. Schlenker. O. Folin. A. Guilliermond und R. Gautheret. G. Klein und O. Werner. R. Hofmann und J. Vlădescu. B. N. Sastri und M. Sreenivasaya) . . 449

Bestimmung der Mineralstoffe in Pflanzen (D. E. Frear. B. Hartwell, J. Smith und S. Damon. K. Scharrer. J. König. A. Ponte und R. Allegrini. I. Tananaeff. V. H. Morris und R. W. Gerdel. E. M. Emmert. H. R. D. Jacobs und W. S. Hoffman. J. Tischer. A. Sanfourche und B. Focet) 451

Bestimmung von labil gebundenem Schwefel in Gelatine und Proteinen (S. E. Sheppard und J. H. Hudson) . . . . . 456

Rohfaserbestimmung nach dem Weender Verfahren (W. Lepper) 456

Zellstoff und Papier (C. Brown. R. W. Shaffer. E. Wathelet und L. Ramele. A. Noll, F. Bolz und H. Fiedler. M. D. Reuben. S. Köhler. F. Noss und H. Sadler. A. R. Matthis. B. von Possaner und A. Weber. K. Haug und K. Ramse. E. Sutermeister. E. Richter. V. Gruenman. W. Brecht und E. Helmer. L. K. Arnold. W. Brecht. F. L. Goodall. J. M. Jarmus und W. R. Willets) . . . . 457

### 3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

**W. Dehio. L. Fresenius. E. Schubert.**

Literatur (A. Tschirch und E. Stock. F. Amelink. W. Peyer) 154

Beams Farbenreaktion zur Erkennung von indischem Hanf (A. Lucas. H. Trolle. G. Rende. W. Beam. P. Casparis. H. Hager. E. Kohn-Abrest) . . . . . 155

Beiträge zur Untersuchung von Alkaloiden (L. C. Dick. L. Rosenthaler. D. Vorländer. R. Lillig. F. Schlemmer und H. Koch. J. C. Munch, F. S. Crossley und W. H. Hartung. S. Jelgasin. A. H. Ware und V. Smith. J. A. Labat und

Seite

E. Kergonou. J. J. L. Zwikker. V. Arreguine und F. Amadeo) . . . . . 155

Untersuchung weingeisthaltiger pharmazeutischer Präparate (Walter Meyer. H. Vigreux. T. Kariyone und K. Ohkura. H. Patzsch. Berg. H. Jeglinski. L. Nobili. J. Büchi. M. Ruszkowski. J. Herzog und H. Tietz. A. B. Lyons. G. Bümming. J. D. Booth. W. Zimmermann) . . . . . 306

Bestimmung von reinem Chloroform in Arzneigemischen (M. Stschigol) . . . . . 312

Wertbestimmung von Pepsin und seinen Präparaten (A. Stasiak und B. Kerényi. G. L. Jenkins und E. M. Hoshall. A. C. Munro und R. Seifert) . . . . . 377

Antipyrin und Pyramidon (M. Ribère. P. Duquénois. J. Eury. I. M. Kolthoff. A. Dózsa. C. van Zijp) . . . . . 379

Aspirin (G. Denigès. Ch. C. Fulton. A. Hoffmann. A. Edwardsson) . . . . . 381

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

**L. Fresenius. P. Haas. R. Strohecker.**

Literatur (Fr. Rappaport) . . . . . 70

Mikrochemie (A. Emmerie. Ch. Benoit. W. Douglas Mc Farlane. W. D. Mc Farlane, Hugh Lehman Fulmer und Th. Hughes Jukes. D. L. Drabkin und C. St. Waggoner. C. A. Elvehjem und C. W. Lindow. A. W. Peters. H. L. Keil und V. E. Nelson. R. C. Hamilton. Johann Straub. R. P. Miller und P. L. Kirk. B. Kramer und F. F. Tisdall. P. Wenger, Ch. Cimerman und P. Borgeaud. F. Emich. R. Strebinger. F. Kohlrausch. K. Lang. J. Zahradníček. A. Leulier. R. Calatroni und Emilio Tschopp. St. Rusznyák. H. J. van Giffen. F. Pregl. R. Kuhn. F. Holtz. Th. Kuttner und L. Lichtenstein. S. Ranganathan. M. Giani. A. Vila) . . . . . 70

Untersuchung von Cholesterin (A. Santos Ruiz und Isabel Torres. W. Autenrieth und A. Funk. W. R. Bloor. Grigaut. V. C. Myers und Emma L. Wardell. H. Patzsch) 78

Mikrochemie (D. D. van Slyke, I. H. Page und E. Kirk. D. D. van Slyke und J. Sendroy jun. J. P. Peters und D. D. van Slyke. W. R. Bloor. A. O. Gettler, J. B. Niederl und A. A. Benedetti-Pichler. F. Emich. A. Friedrich. B. Flaschenträger. F. Pregl. L. Rosenthaler. E. Chargaff. G. Gorbach und A. Sablatnög. W. B. Wendel. C. A. Mawson und A. D. Ritchie. H. A. Davenport und Helen K. Davenport. H. Tauber. H. Tauber und I. S. Kleiner. St. R. Benedict. W. H. Welker. H. Steinitz und Ilse von Riesen. S. Steinberg. S. van Creveld und W. L. Ladenius. F. Fischl. R. Ofner. E. J. Conway und A. Byrne. A. Durig. C. Neuberg. Sh. Tashiro. E. J. Conway. E. G. Schmidt. H. J. Fuchs und M. von Falkenhausen. H. J. Fuchs. Alma Hiller und D. D. van Slyke. O. Folin und W. Denis. S. Balachowski und B. Bruns. J. K. Parnas und A. Klisiecki) . . . . . 228

Mikrochemie (Fr. Rappaport und A. Glaser. Fr. Rappaport. O. Folin und A. Svedberg. L. Cuny und J. Robert. H. Cordebard. F. W. Allen und J. M. Luck. P. Wenger, Ch. Cimerman und A. Maulbetsch. K. Lang. K. Hinsberg

Seite

und D. Laszlo. M. T. Hanke und K. K. Koessler. O. Folin und J. M. Looney. Z. Dische. C. van Zijp. F. Rappaport und H. Engelberg. G. Plancher) . . . . . 312

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

**W. Fresenius.**

Nachweis von Blutspuren durch das Hämatoporphyrinspektrum (M. Wagenaar) . . . . . 383

Bestimmung kleiner Mengen von Blei, speziell in Farbstoffen (N. L. Allport und G. H. Skrimshire) . . . . . 383

# Quantitative Bestimmung kleiner Silbermengen mit Dithizon.

Von

**Hellmut Fischer, Grete Leopoldi und Horst von Uslar.**

[Eingegangen am 11. Dezember 1934.]

Vor längerer Zeit sind mit Hilfe von Dithizon (Diphenylthiocarbazon) zwei hochempfindliche und spezifische Verfahren zum Nachweis des Silbers ausgearbeitet worden[1]). Neutrale oder schwach alkalische Silberlösungen reagieren beim Schütteln mit einer sehr verdünnten, grünen Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff unter Abscheidung rotvioletter Flocken in der $CCl_4$-Phase. Beim Schütteln einer schwach sauren Silberlösung mit der grünen Reagenslösung wird hingegen in der $CCl_4$-Phase ein Farbumschlag nach Gelb hervorgerufen.

## I. Colorimetrische Bestimmung des Silbers.

Es lag nahe, an eine Verwendung einer der beiden Reaktionen für ein quantitatives colorimetrisches Bestimmungsverfahren, etwa in der Art des bereits veröffentlichten Verfahrens zur Bestimmung kleiner Kupfermengen[2]) zu denken. Hierfür schien die Reaktion in saurer Lösung geeigneter zu sein, da sie eine in $CCl_4$ lösliche Komplexverbindung ergibt. Außerdem liegt das Verbindungsverhältnis Silber:Dithizon bei dieser Verbindung für analytische Zwecke günstiger (1 Ag:1 Dithizon) als bei dem aus neutraler, bezw. schwach alkalischer Lösung entstehenden Komplex (2 Ag:1 Dithizon).

Auch bei dem bereits beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von Kupfer ist die in saurer Lösung entstehende, dem Silber entsprechende kupferärmere Verbindung aus dem gleichen Grunde gewählt worden. Bei diesem Verfahren wird das Kupfer aus der schwach sauren, wäßrigen Lösung mit der Lösung von Dithizon in $CCl_4$ vollständig extrahiert. Ein Überschuß an freiem Dithizon, welcher die Färbung des Kupferdithizonates beeinträchtigt, wird durch Waschen der $CCl_4$-Lösung mit äußerst verdünnter wäßriger $NH_3$-Lösung entfernt.

In einer früheren Arbeit[3]) ist erwähnt worden, daß die in saurer Lösung entstehenden komplexen Dithizonverbindungen (Ketoverbind-

[1]) Hellmut Fischer, Mikrochemie 8, 325 (1930); Angew. Chem. 46, 444 (1933); vergl. diese Ztschrft. 96, 128 (1934). — [2]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, Angew. Chem. 47, 90 (1934); vergl. diese Ztschrft. 100, 129 (1935). — [3]) Hellmut Fischer, Angew. Chem. 47, 685 (1934).

ungen) gegenüber alkalischen Lösungen im allgemeinen nicht beständig sind, sondern sich relativ leicht in die an Dithizon ärmeren (Enol-)Verbindungen umwandeln. Eingehendere Versuche, welche mit dem Ziele der Ausarbeitung eines Verfahrens zur quantitativen Bestimmung ausgeführt wurden, zeigten jedoch, daß die ursprünglich gemachte Annahme einer Unbeständigkeit gegen $OH'$ zwar für Kupfer und Gold, nicht aber für Silber und Quecksilber zutrifft. Vielmehr sind die reinen Lösungen der Komplexe dieser letzteren Metalle beständiger als diejenigen des Kupfer- oder Goldkomplexes.

Zur Untersuchung der Beständigkeit gegen alkalische Lösungen diente zunächst eine Lösung des gelben Silberdithizons in $CCl_4$, welche kein überschüssiges Dithizon mehr enthielt. Sie wurde durch Extraktion einer Silber in erheblichem Überschuß enthaltenden Lösung mit der grünen Lösung von Dithizon in $CCl_4$ erhalten. Wurde die einmal mit verdünnter Säure gewaschene $CCl_4$-Lösung mit verdünnter $NH_3$-Lösung durchgeschüttelt, so traten deutlich die violetten Flocken der silberärmeren Verbindung auf. Es wurde zunächst angenommen, daß sich die gelbe Ag-Verbindung durch Wirkung der Hydroxyl-Ionen in die violette umgewandelt hätte. Bei mehrmals gut mit verdünnter Säure ausgewaschenen Lösungen fand jedoch keine Umwandlung mehr von Gelb nach Violett statt. Die gelbe Ag-Verbindung war selbst gegen 5%ige NaOH-Lösung beständig. Allerdings konnte in einigen Fällen noch eine sehr geringe Menge der violetten Flocken beobachtet werden, welche sich aus der wäßrigen Schicht allmählich auf der Trennungsfläche $CCl_4/H_2O$ absetzten.

Aus diesen Beobachtungen muß geschlossen werden, daß die in Gegenwart eines Silberüberschusses erhaltenen Ag-Dithizonlösungen leicht geringe Mengen von freiem $Ag^{\cdot}$ okkludiert enthalten, welche nur durch sorgfältiges Waschen entfernt werden können. Behandelt man eine solche durch freies $Ag^{\cdot}$ verunreinigte Lösung mit wäßriger Alkalilösung, so reagiert das freie $Ag^{\cdot}$ in Gegenwart von $OH'$ unter Bildung der silberreicheren Verbindung.

Der Vorgang vollzieht sich offenbar nach der Gleichung:

$$AgD + Ag = Ag_2D,$$

wobei D den Dithizonrest bedeuten soll. Hingegen scheint die Umwandlung der Verbindung AgD in $Ag_2D$ ($2\,AgD = Ag_2D + D$) in Berührung mit alkalischen Lösungen entgegen der früheren Annahme bedeutend schwerer als bei der violetten Lösung von Kupferdithizon zu erfolgen. Auch nach Entfernung freier Cu-Ionen durch Auswaschen der $CCl_4$-Lösung mit verdünnter Säure wandelt sich das violette Cu-Dithizon beim Schütteln mit verdünnter $NH_3$-Lösung (z. B. 1:1) weitgehend in die Cu-reichere Verbindung um.

Die entsprechende, aus saurer Lösung gewonnene Hg-Verbindung verhält sich, wenn sie sehr sorgfältig gewaschen worden ist, ähnlich wie die Ag-Verbindung. Auch sie ist gegen NaOH-Lösung relativ beständig. Sind jedoch geringe Mengen von freiem $Hg^{\cdot\cdot}$ in Gegenwart von z. B. NaOH vorhanden, so tritt auch hier sofort unter Beteiligung von $Hg^{\cdot\cdot}$ eine Umwandlung der Hg-ärmeren in die Hg-reichere Verbindung ein.

Da die gelbe Ag-Verbindung durch verdünnte $NH_3$-Lösung nicht angegriffen wird, konnte grundsätzlich das gleiche Verfahren wie beim Kupfer zur colorimetrischen Bestimmung verwendet werden.

## Arbeitsvorschriften.

Erforderliche Reagenzien: Als Reagenslösung dient eine Lösung von etwa 6 *mg* Dithizon in 100 *ccm* reinstem Tetrachlorkohlenstoff. Das

handelsübliche Dithizon ist vorher zweckmäßig nach dem bereits früher angegebenen[1]) Reinigungsverfahren zu reinigen, das hier noch einmal kurz erwähnt sei:

Man bereitet eine stärkere Lösung (z. B. etwa 20 *mg* Dithizon auf 100 *ccm* $CCl_4$) und schüttelt sie nach Filtration durch ein trocknes Papierfilter in einem Scheidetrichter mit etwa dem gleichen Volumen sehr verdünnter wäßriger $NH_3$-Lösung (1 Vol. konz. $NH_3$-Lösung auf 200 Vol. destilliertes Wasser), wobei alles Dithizon in die wäßrige Phase übergeht, während das als Verunreinigung anwesende Oxydationsprodukt im Tetrachlorkohlenstoff gelöst zurückbleibt. Die wäßrige Lösung wird nach dem Abtrennen der meist gelb gefärbten $CCl_4$-Schicht im Scheidetrichter mit reinem Tetrachlorkohlenstoff unterschichtet, angesäuert und sogleich geschüttelt, wobei das Dithizon wieder in die $CCl_4$-Schicht übergeht. Die mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschene Lösung von Dithizon in $CCl_4$ wird nunmehr nach Filtration durch ein trockenes Papierfilter mit einer weiteren Menge $CCl_4$ auf die oben erwähnte Konzentration verdünnt.

Die Lösung wird zweckmäßig unter einer Schicht verdünnter Schwefelsäure (z. B. 1%ig) in einer Vorratsflasche aus braunem Glase mit geschliffenem Glasstopfen aufbewahrt. Auf diese Weise wird sie vor einer in Berührung mit Licht und Luft allmählich eintretenden Oxydation und vor Verdunstung geschützt.

Ein Abdecken mit destilliertem Wasser allein hat sich hingegen als unzweckmäßig erwiesen, da das Wasser bei längerer Berührung mit der Glaswand durch Aufnahme von Alkali schwach alkalisch werden kann und dann mit der Dithizonlösung reagiert. Bei Anwendung einer Säure als Schutzschicht wird auch eine Reaktion des Dithizons mit Schwermetallspuren (z. B. aus dem Glas) weitgehend unterbunden. Lediglich Kupfer oder die Edelmetalle können reagieren. Ihre Anwesenheit dürfte jedoch kaum zu erwarten sein.

Zur Entfernung des Reagensüberschusses dient eine sehr stark verdünnte wäßrige $NH_3$-Lösung (1 Vol. konz. $NH_3$-Lösung: 1000 Vol. reinstes destilliertes Wasser). Die Lösung soll praktisch schwermetallfrei sein. Beim Schütteln mit der grünen Reagenslösung muß also möglichst eine Entfärbung der $CCl_4$-Schicht eintreten.

Im allgemeinen enthält die $NH_3$-Lösung noch minimale Schwermetallmengen, die eine schwache Rosafärbung hervorrufen, so daß eine völlige Entfärbung der $CCl_4$-Schicht nicht eintritt. Diese Färbung verringert die Genauigkeit der Bestimmung meist nur unwesentlich. Keinesfalls darf jedoch eine deutliche Rotfärbung der $CCl_4$-Schicht zurückbleiben. Auch das destillierte Wasser ist (z. B. vor Herstellung der $NH_3$-Lösung) mit Dithizon auf Verunreinigungen zu prüfen. Es darf praktisch keine oder nur eine außerordentlich schwache Verfärbung der grünen Dithizonlösung ergeben.

Ausführung der Bestimmung: Die annähernd neutrale silberhaltige Lösung (Gehalt zweckmäßig zwischen etwa 1 bis 12 $\gamma$ Ag/*ccm*)

[1]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, Angew. Chem. **47**, 90 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 129 (1935).

wird mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure angesäuert. Man setzt z. B. auf je 10 *ccm* Lösung etwa 2 *ccm* verdünnte Salpetersäure (von etwa 15 Gew.%) zu. In einem Scheidetrichter extrahiert man nun zunächst mit etwa 5 *ccm* der grünen Dithizonlösung (s. oben), die sich in Anwesenheit von Silber bei gutem Durchschütteln gelb färbt. Die Ag-Dithizonlösung wird nach kurzem Absitzenlassen zum Zwecke einer sauberen Trennung der Schichten von der wäßrigen Schicht abgetrennt und in einen Glascylinder mit Glasschliffstopfen abgefüllt. Das Verfahren wird mit kleinen Anteilen der Reagenslösung so lange wiederholt, bis alles Silber aus der wäßrigen Lösung extrahiert ist. Dies zeigt sich dadurch an, daß ein Farbumschlag der grünen Reagenslösung nach Gelb auch bei längerem Durchschütteln ausbleibt. Zur vollständigen Abtrennung der Dithizonlösung von der wäßrigen Schicht wird mit einer kleinen Menge von reinem Tetrachlorkohlenstoff nachgespült und diese zu der Ag-Dithizonlösung gegeben.

Die im Glascylinder gesammelte Ag-Dithizonlösung wird 2mal im Scheidetrichter mit je etwa 5 *ccm* verd. $NH_3$-Lösung (1 Vol. konz. Ammoniak zu 1000 Vol. Wasser) durchgeschüttelt[1]), wobei das überschüssige Dithizon in die wäßrige Phase übergeht. Die reine Lösung von Ag-Dithizon wird abgetrennt, mit reinem Tetrachlorkohlenstoff im Meßcylinder auf 20 *ccm* aufgefüllt und mit etwa 1—2 *ccm* 1%iger $H_2SO_4$-Lösung (zum Schutze vor vorzeitiger Verdunstung) überschichtet. Sie kann im Dunkeln einige Tage unverändert aufbewahrt werden.

Für den Vergleich im Colorimeter (benutzt wurde ein Hellige-Authenrieth-Colorimeter) wird in der gleichen Weise eine gelbe Vergleichslösung unter Verwendung einer Ag-Lösung bekannten Gehaltes hergestellt. Vor dem Vergleich im Colorimeter wird die Schwefelsäureschicht von der zu untersuchenden und der Vergleichslösung getrennt. Die Lösungen werden durch ein trocknes Papierfilter filtriert.

Tabelle I.

| Angewendet $\gamma$ Ag | Gefunden $\gamma$ Ag | Fehler $\gamma$ |
|---|---|---|
| 111,6 | 115,0 | + 3,4 |
| 99,2 | 100,5 | + 1,3 |
| 86,8 | 84,0 | — 2,8 |
| 74,4 | 73,0 | — 1,4 |
| 62,0 | 60,5 | — 1,5 |
| 49,4 | 49,6 | + 0,2 |
| 37,2 | 38,0 | + 0,8 |
| 24,8 | 26,5 | + 1,7 |
| 12,4 | 10,0 | — 2,4 |

Die mit bekannten Ag-Konzentrationen aufgenommene Eichkurve verläuft geradlinig, die Änderungen in der Farbintensität entsprechen dem Beerschen Gesetz.

In der nebenstehenden Tabelle I sind einige der mit dem colorimetrischen Verfahren erhaltenen Analysenwerte zusammengestellt.

[1]) Bei Anwesenheit anderer Metalle wird vorher mit verdünnter $H_2SO_4$-Lösung gewaschen (s. w. unten).

Die Übereinstimmung der Werte ist befriedigend. Bei einigen Bestimmungen wurde beobachtet, daß die Farbtöne der zu untersuchenden Lösung und der Vergleichslösung nicht völlig miteinander übereinstimmten, doch wurden diese Abweichungen beim colorimetrischen Vergleich noch nicht als störend empfunden.

Die colorimetrische Bestimmung des Silbers läßt sich auch wie diejenige des Kupfers in Gegenwart der meisten anderen Elemente ohne Störung durchführen. Verhindert wird sie durch die Anwesenheit von Kupfer, Quecksilber, Gold, Palladium und zweiwertigem Platin. Von den anderen Elementen stört im allgemeinen ein größerer Überschuß (bis etwa 1000fach) noch nicht. Zu beachten ist, daß in Gegenwart anderer Metalle die abgetrennte Ag-Dithizonlösung vor der Behandlung mit der verdünnten $NH_3$-Lösung zunächst 1—2mal mit verdünnter 1%iger $H_2SO_4$- oder $HNO_3$-Lösung gewaschen wird, um Spuren der begleitenden Metalle, welche der $CCl_4$-Schicht anhaften, vollständig zu entfernen.

Im übrigen besitzt das im folgenden Abschnitt beschriebene Verfahren der maßanalytischen Bestimmung des Silbers wegen seiner höheren Genauigkeit und der Möglichkeit, einen weiteren Konzentrationsbereich zu erfassen, zweifellos eine gewisse Überlegenheit gegenüber dem colorimetrischen Verfahren. Es eignet sich auch besonders gut zur Bestimmung von Ag-Spuren in anderen mit Dithizon reagierenden Elementen, weshalb die Verfahren zur Bestimmung von Ag neben anderen Elementen dort wesentlich ausführlicher behandelt werden.

## II. Maßanalytische Bestimmung des Silbers.

Die besondere Eigenart der Dithizonreaktionen besteht bekanntlich einerseits in der Unlöslichkeit der komplexen Dithizonate in Wasser und andererseits in der guten Löslichkeit in mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln unter charakteristischer Färbung derselben. Diesen bemerkenswerten Eigenschaften ist die bisher beim Gebrauch von Dithizon für analytische Zwecke stets verwendete Form der „Extraktionsreaktion" zweifellos am besten angepaßt. Bei der hier erfolgenden Extraktion der nachzuweisenden Metalle aus wäßriger Lösung mit Hilfe einer verdünnten Lösung von Dithizon in $CCl_4$ sind die Bedingungen für eine quantitative Abtrennung weit günstiger als bei bisher bekannten Extraktionsreaktionen, weil das Verteilungsgleichgewicht des Metalles zwischen Wasser und $CCl_4$ wegen der Unlöslichkeit des Metalldithizonates in der wäßrigen Phase besonders weitgehend zugunsten der $CCl_4$-Phase verschoben ist. Auch das für die quantitative Ag-Bestimmung ausgearbeitete maßanalytische Verfahren, auf das im folgenden eingegangen wird, beruht auf der Extraktionsreaktion.

Im Prinzip besteht es in folgenden Arbeitsgängen: Im Scheidetrichter wird Ag aus der schwach salpetersauren Ag-haltigen Lösung portionsweise

durch Schütteln mit einer sehr verdünnten Lösung von Dithizon in $CCl_4$ extrahiert und die $CCl_4$-Schicht abgetrennt. So lange die $CCl_4$-Schicht dabei noch rein gelb gefärbt wird, sind noch keine nennenswerten Mengen freies Dithizon neben dem gelben Silberdithizonat vorhanden. Sobald jedoch die Farbe der $CCl_4$-Lösung nicht mehr rein gelb, sondern grünlichgelb ausfällt, ist alles Silber aus der wäßrigen Phase entfernt und an Dithizon gebunden worden; der Endpunkt der Reaktion ist hier bereits um ein Geringes überschritten.

Es bestand nunmehr die Notwendigkeit, die ungefähr bestimmte Lage des Endpunktes der Reaktion schärfer zu erfassen, um auf diese Weise mit genügender Genauigkeit aus der zur Titration verbrauchten Dithizonmenge auf die zu bestimmende Menge Ag schließen zu können. An die zur ersten Orientierung dienende „Vortitration" mußte sich also notwendigerweise eine zweite Titration anschließen, bei welcher die stufenweise zuzusetzenden Anteile Reagenslösung in der Nähe des Endpunktes möglichst klein zu halten waren, z. B. in der Größenordnung von 0,1—0,05 *ccm*.

Mit diesen sehr kleinen Lösungsanteilen würde man natürlich kaum sauber extrahieren können. Um eine quantitative Extraktion zu ermöglichen, wird daher die wäßrige Lösung vor einem jeden derartigen Reagenszusatz mit 0,2—0,5 *ccm* reinem Tetrachlorkohlenstoff unterschichtet. Auf diese Weise konnte durch feinere Dosierung des Dithizonzusatzes und die große Verdünnung der $CCl_4$-Lösung das Auftreten des Umschlagpunktes von Gelb nach Grünlich leicht mit ausreichender Genauigkeit festgestellt werden.

## Arbeitsvorschriften.

Erforderliche Reagenzien: Die Titration erfolgt mit einer Lösung von etwa 2—4 *mg* Dithizon in 100 *ccm* $CCl_4$. Das handelsübliche Dithizon ist vorher zweckmäßig nach dem bereits auf S. 3 angegebenen Reinigungsverfahren zu reinigen. Auch die Art der Aufbewahrung der Reagenslösung ist die gleiche, wie auf S. 3 angegeben wurde.

Vor der Titration wird eine ausreichende Menge Lösung der Vorratsflasche entnommen, im Scheidetrichter von der Säure getrennt und durch ein trocknes Papierfilter in eine kleine braune Flasche gefüllt, aus welcher die Lösung (im folgenden stets als „Reagenslösung" bezeichnet) nach Bedarf in die Bürette gefüllt wird (vergl. weiter unten „Ausführung der Titration").

Zur Ermittlung des Titers der Reagenslösung gegenüber Silber wird eine wäßrige Silbernitratlösung bekannnten Gehaltes benötigt. Bei der Ausarbeitung des Verfahrens wurde die Erfahrung gemacht, daß sich der Silbergehalt außerordentlich stark verdünnter Ag-Lösungen (z. B. 12 $\gamma$ Ag/*ccm*) mit der Zeit merklich verringern kann. Hingegen zeigten mehrfach

stärkere Silberlösungen eine durchaus genügende Haltbarkeit. Für die Zwecke der Titerstellung wird daher eine schwach salpetersaure Silbernitratlösung bekannten Titers von z. B. etwa 20fachem Ag-Gehalt, als zur Titration erforderlich ist (z. B. 0,24 *mg/ccm*), in einer braunen Flasche aufbewahrt. Die für die Titration benötigte Ag-Lösung wird vor Gebrauch durch entsprechendes Verdünnen mit chlorfreiem destillierten Wasser hergestellt. Die verdünnte Lösung ist immerhin etwa 1—2 Tage haltbar.

Was die übrigen Reagenzien anbelangt, so ist zu bemerken, daß sie ebenso wie das destillierte Wasser chlorfrei sein müssen. Sie dürfen selbstverständlich kein Silber, Quecksilber oder Gold enthalten. Spuren Kupfer würden nicht stören. In diesem Falle erfolgt der Umschlag jedoch nicht von Gelb nach Grün, sondern nach Rotviolett (vergl. später unter Ag-Bestimmung neben Cu). Es darf jedenfalls beim Schütteln der Reagenzien in schwach saurer Lösung mit Reagenslösung keine gelbliche Färbung der grünen $CCl_4$-Lösung eintreten. Die verwendete verdünnte Salpetersäure muß frei von salpetriger Säure sein, welche die grüne Dithizonlösung unter Gelbfärbung oxydiert (Prüfung mit Reagenslösung, welche unverändert bleiben muß).

Ausführung der Titration: Die Titration wird in schwach saurer Lösung ausgeführt. Zum Ansäuern eignet sich verdünnte Salpetersäure am besten, doch kann gegebenenfalls auch verdünnte Schwefelsäure verwendet werden. Zu 10 *ccm* einer annähernd neutralen Silberlösung setzt man z. B. etwa 2 *ccm* verdünnte Salpetersäure (von etwa 15 Gew.%).

Bei der Einstellung der Reagenslösung gegen die Ag-Lösung bekannten Gehaltes, wie auch beim Titrieren unbekannter Ag-Lösungen, verfährt man in genau derselben Weise. Zur ungefähren Ermittlung der Lage des Umschlagspunktes wird zunächst eine Vortitration mit anteilweisem Zusatz von einigen *ccm* der Reagenslösung durchgeführt. Die Titration erfolgt im Scheidetrichter. Nach jedesmaligem Zusatz von Reagenslösung wird gut durchgeschüttelt. So lange der Umschlagspunkt noch nicht erreicht ist, wandelt sich die Grünfärbung der $CCl_4$-Schicht stets in die rein gelbe Färbung des Silberdithizons um. Nach jedesmaligem Zusatz trennt man die $CCl_4$-Schicht nach kurzem Absitzenlassen von der wäßrigen Schicht und läßt sie in ein Reagensglas fließen. Ihr Farbton kann gegebenenfalls mit der Farbe der vorhergehenden Stufe oder mit reiner Ag-Dithizonlösung verglichen werden. Erscheint sie im Vergleich zu dieser grünlich, so ist der Umschlagspunkt überschritten. Beim Schütteln mit einer weiteren Menge Reagenslösung tritt dann eine reine Grünfärbung der $CCl_4$-Phase auf.

Nachdem nun die zur Erreichung des Umschlagspunktes annähernd erforderliche Menge ermittelt worden ist, wird die Titration wiederholt.

Man setzt zunächst unter gründlichem Durchschütteln wieder größere Anteile hinzu, bis man diejenige Menge Reagenslösung erreicht hat, welche bei der Vortitration gerade noch mit Sicherheit eine reine Gelbfärbung der $CCl_4$-Schicht ergab. Nach dem Abtrennen wird die wäßrige Schicht mit ein wenig reinem Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen. Von nun an werden kleinere Anteile Reagenslösung zugesetzt. Je nach der bereits verbrauchten Menge Reagenslösung und der gewünschten Genauigkeit kann man die Zusätze abstufen. So wird man bei einem Verbrauch von bereits mehr als 10 *ccm* z. B. je 0,2 *ccm* zusetzen, bei über 5 *ccm* je 0,1 *ccm*, über 1 *ccm* je 0,05 *ccm* usw. Bei derart kleinen Ag-Mengen wird man anstatt der gewöhnlichen Bürette (25 *ccm*) zweckmäßig eine Mikrobürette (z. B. 2 *ccm*) verwenden, mit welcher man feinere Dosierungen vornehmen kann. Vor jedem Zusatz der kleinen Menge Reagenslösung versetzt man die zu untersuchende Lösung mit etwa 0,2—0,5 *ccm* reinem Tetrachlorkohlenstoff je nach Größe der Stufe. Um die sehr kleinen Mengen Dithizon noch umzusetzen, muß selbstverständlich sehr sorgfältig durchgeschüttelt werden (etwa $^1/_2$ Minute). Nach Abtrennen eines jeden Anteils Dithizonlösung wird stets mit reinem Tetrachlorkohlenstoff nachgespült. Es wird bis zum ersten Auftreten einer grünlichen Färbung titriert. Für die Bestimmung des Endpunktes wird die Hälfte des beim ersten Auftreten der Farbtonänderung zugesetzten Anteils Reagenslösung als Grenzwert angenommen und zu dem bei der Titration bereits verbrauchten Volumen hinzugerechnet. Die Änderung der Färbung wird bei einiger Übung leicht erkannt. Anfangs kann man sich zum Vergleich rein gelbe Ag-Dithizonlösungen in etwa der gleichen Verdünnung mit Tetrachlorkohlenstoff herstellen.

Bei der Titration ist die verhältnismäßig leichte Veränderlichkeit der sehr verdünnten Reagenslösung in dünnen Schichten (der Bürette) am Licht zu berücksichtigen. Es ist nicht zweckmäßig, im direkten Sonnenlicht oder in ungewöhnlich heißen Räumen (Nähe eines Ofens) zu titrieren. Gegebenenfalls empfiehlt sich die Verwendung einer Bürette aus braunem Glase. An warmen Tagen darf der nach der Titration noch verbliebene Rest der Reagenslösung nicht in der Bürette stehen gelassen werden, sofern nicht sofort weiter titriert wird. Er ist entweder in die Vorratsflasche oder, wenn etwas später weiter titriert wird, in die kleine Flasche aus braunem Glas zurückzugeben, in welche man vorher die für die beabsichtigte Titration etwa benötigte Menge Reagenslösung abgefüllt hatte (vergl. oben).

Bestimmung des Silbers in Abwesenheit anderer Metalle. Nach dem oben ausführlich beschriebenen Titrationsverfahren wurde eine größere Zahl von Bestimmungen durchgeführt, deren Ergebnisse in der Tabelle II (S. 9) als Belege für die Brauchbarkeit des Verfahrens zusammengestellt sind.

Tabelle II.

| Angewendet $\gamma$ Ag | Gefunden $\gamma$ Ag | Fehler $\gamma$ | Angewendet $\gamma$ Ag | Gefunden $\gamma$ Ag | Fehler $\gamma$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 93,0 | 92,1 | — 0,9 | 6,2 | 6,2 | ± 0,0 |
| 93,0 | 93,0 | ± 0,0 | 6,2 | 6,5 | + 0,3 |
| 62,0 | 62,4 | + 0,4 | 1,36 | 1,37 | + 0,01 |
| 62,0 | 62,7 | + 0,7 | 1,24 | 1,13 | — 0,11 |
| 24,8 | 24,9 | + 0,1 | 0,62 | 0,60 | — 0,02 |
| 24,8 | 25,2 | + 0,4 | 0,62 | 0,54 | — 0,08 |

Bis 6,2 $\gamma$ einschließlich wurde die Titration mit einer gewöhnlichen Bürette von 25 *ccm* Inhalt durchgeführt. Die kleineren Ag-Mengen wurden mit Hilfe einer Mikrobürette (2 *ccm*) bestimmt. In beiden Fällen ist die Übereinstimmung der angewendeten und wiedergefundenen Mengen durchaus befriedigend.

Haltbarkeit der Reagenslösung: Die Frage nach der Veränderlichkeit der Reagenslösung ist natürlich, wie bei jedem maßanalytischen Verfahren, im Hinblick auf die Häufigkeit der erforderlichen Kontrollen des Titers von besonderer Wichtigkeit. Schon oben wurde bemerkt, daß die Lösung sich unter Umständen leicht oxydieren kann, wobei die grüne Schicht mehr oder weniger gelblich gefärbt wird. Zum Unterschied von der Gelbfärbung, welche die Metalle Ag, Hg oder Au hervorrufen, ist diese Färbung beim Schütteln der $CCl_4$-Lösung mit 1%iger KCN-Lösung beständig. (Bei den Schwermetallfärbungen tritt Entfärbung der $CCl_4$-Schicht und Gelbfärbung der wäßrigen Phase ein.)

Es ist aber auch bereits oben erwähnt worden, daß die Reagenslösung bei geeigneter Aufbewahrung (unter einer $H_2SO_4$-Schicht in einer braunen Flasche) eine durchaus genügende Haltbarkeit aufweisen kann.

In einer größeren Zahl von Versuchen wurde die zeitliche Veränderlichkeit eines gegen Silber eingestellten Titers der Reagenslösung untersucht. Einige der erhaltenen Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III.

| Zeitablauf Tage | Titer (1 *ccm* Reagenslösung = $\gamma$ Ag) Versuch I | Versuch II | Versuch III |
|---|---|---|---|
| 0 | 6,02 | 6,61 | 7,21 |
| 5 | 6,05 | 6,46 | — |
| 10 | 5,91 | 6,48 | 6,93 |
| 15 | 6,11 | — | — |
| 20 | — | 6,49 | 7,07 |
| 30 | — | — | 7,11 |

Wie man sieht, ändert sich der Titer verhältnismäßig wenig. Die Schwankungen liegen innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung. Selbst nach einem Monat ist die Reagenslösung noch durchaus verwendbar. Zu beachten ist, daß, wie schon oben erwähnt, zur Titerstellung nach Möglichkeit eine durch Verdünnen der stärkeren Vorratslösung frisch hergestellte Ag-Lösung verwendet wird.

Stöchiometrisches Verhältnis Ag:Dithizon: Bereits oben wurde erwähnt, daß sich in schwach saurer Lösung ein Molekül Dithizon mit einem Atom Silber, in schwach alkalischer Lösung hingegen mit zwei Atomen Silber verbindet. Auf die Frage der möglichen Struktur der hierbei gebildeten Komplexverbindungen soll hier nicht weiter eingegangen werden[1]). Hingegen sind vielleicht kurze Angaben über die bei der Ermittlung der stöchiometrischen Verhältnisse angewandten Verfahren von einigem Interesse.

Nach dem oben geschilderten Titrationsverfahren ist das Verbindungsverhältnis in schwach saurer Lösung grundsätzlich leicht zu ermitteln, wenn man eine bekannte Ag-Lösung mit einer Reagenslösung bekannten Dithizongehaltes titriert. Hierbei ergab sich aber zunächst die erhebliche Schwierigkeit, den wahren Dithizongehalt einer Lösung von Dithizon in $CCl_4$ genügend genau zu bestimmen.

Das im Handel erhältliche Dithizon ist niemals ganz rein. Es enthält im allgemeinen einige Prozente okkludiertes Wasser und ist ferner bei einzelnen Produkten stark durch wechselnde Mengen eines Oxydationsproduktes verunreinigt, das sich mit gelber Farbe in $CCl_4$ löst. Bringt man überdies eine abgewogene Menge Dithizon mit $CCl_4$ in Berührung, so gelingt es auch bei längerer Einwirkung kaum, die gesamte Einwage in Lösung zu bringen. Stets bleiben kleine Partikelchen ungelöst.

Um nun den wahren Dithizongehalt einer $CCl_4$-Lösung zu bestimmen, wurde ein aliquoter Teil der filtrierten und gereinigten Dithizonlösung (vergl. oben) in Gegenwart von KCN mit einer überschüssigen Menge Bleilösung geschüttelt. Hierbei wird alles Dithizon an Blei gebunden. Die Färbung der entstandenen Pb-Dithizonlösung wurde zur Ermittlung des Bleigehaltes in der bekannten Weise colorimetriert[2]). Aus der gefundenen Menge konnte nunmehr der wahre Dithizongehalt der verwendeten Lösung berechnet werden [einem Atom Pb entsprechen zwei Moleküle Dithizon[3])]. Mit einer derartigen Dithizonlösung bekannten Gehaltes wurde nun eine Ag-Lösung bekannten Gehaltes titriert.

Bei Anwendung von z. B. 102,2 $\gamma$ Ag wurden bei der Titration 240,2 $\gamma$ Dithizon verbraucht. Bei einem Verhältnis von 1 Ag:1 Dithizon würden dieser Dithizonmenge theoretisch 101,2 $\gamma$ Ag entsprechen. Demnach ist in saurer Lösung dieses Bindungsverhältnis anzunehmen.

Das Verhältnis Ag:Dithizon in der in schwach alkalischer Lösung entstehenden Komplexverbindung ergibt sich z. B. aus der Analyse des unter diesen Umständen gefällten Niederschlages. Die Fällung erfolgte aus schwach ammoniakalischer Lösung mit in wäßriger $NH_3$-Lösung gelöstem Dithizon. Der filtrierte Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, scharf auf der

[1]) Vergl. Hellmut Fischer, Angew. Chem. **47**, 685 (1934). — [2]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, Angew. Chem. **47**, 90 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 129 (1935). Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **12**, 44 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 130 (1934). — [3]) Hellmut Fischer, Angew. Chem. **47**, 685 (1934).

Nutsche abgesaugt und zunächst auf einem Tonteller, dann im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Der Silbergehalt des trockenen Produktes wurde nach vorsichtigem Veraschen, Auflösung des Rückstandes in Salpetersäure in bekannter Weise als AgCl bestimmt. Es wurden 45,6% Ag gefunden. Nimmt man das Verhältnis 2 Ag:1 Dithizon an, so müßte der Ag-Gehalt theoretisch 45,8% betragen, was mit dem gefundenen Wert sehr gut übereinstimmt.

Bestimmung des Silbers in Gegenwart anderer Metalle. Die quantitative Bestimmung des Silbers neben solchen Elementen, welche mit Dithizon keine inneren Komplexverbindungen bilden (z. B. Alkalien, Erdalkalien, Mg, Al usw.), bietet bei Anwendung des obigen Verfahrens keine Schwierigkeiten. Ohne weiteres können Silbergehalte von Hundertstel- bis Tausendstelprozent bestimmt werden.

Aber auch von der Mehrzahl der Dithizonkomplexe bildenden Metalle sind grundsätzlich keine besonderen Schwierigkeiten zu erwarten, wenn diese Komplexverbindungen in saurer Lösung nicht mehr existenzfähig sind.

Schließlich wurde auch versucht, das Silbertitrationsverfahren in Gegenwart derjenigen Metalle zu verwenden, welche, wie das Silber, in saurer Lösung mit dem Dithizon reagieren. Hierbei war manchmal eine den besonderen Umständen angepaßte Abänderung des Verfahrens (Maskierung durch Komplexbildung oder chemische Trennung) erforderlich (vergl. weiter unten).

In den folgenden Abschnitten sind die Erfahrungen mitgeteilt, welche bei der Bestimmung kleiner Ag-Mengen neben großen Mengen derjenigen Metalle gemacht worden sind, in denen in der Praxis häufig Ag als Verunreinigung oder Legierungsbestandteil in geringen Konzentrationen enthalten sein kann.

Bestimmung des Silbers im Blei. Die Bestimmungen wurden in salpetersaurer Lösung in der oben angegebenen Weise ausgeführt. Auf je 10 *ccm* der annähernd neutralen Bleisalzlösung wurden bei kleineren Pb-Mengen (200 *mg*) 2 *ccm*, bei mittleren (500—1000 *mg*) 3 *ccm* und bei großen Mengen (2000 *mg*) 5 *ccm* $HNO_3$-Lösung (von etwa 15 Gew.%) zugesetzt.

Für die Untersuchungen wurde Bleiacetat puriss. Merck verwendet. Vor Zusatz der zu bestimmenden Ag-Menge wurde die angesäuerte Pb-Lösung durch sorgfältiges Schütteln mit Reagenslösung (etwa 30 Sekunden) von etwa vorhandenen Verunreinigungen (hauptsächlich Ag und Cu) gereinigt, welche in saurer Lösung reagieren. Das Acetat enthielt Spuren dieser Metalle.

Bemerkenswert ist hierbei, daß größere Pb-Mengen (z. B. über etwa 300 *mg* in 10 *ccm*) bereits in der sauren Lösung der obigen Konzentration mit dem Dithizon unter Rotfärbung reagieren, während kleinere Pb-Gehalte bekanntlich keine Reaktion zeigen. Man erkennt dabei jedoch die geringen, aus Ag oder Cu bestehenden Verunreinigungen an der gelben, bezw. violetten Färbung, die von der Pb-Farbe abweicht. Diese Färbungen treten zuerst

auf, während sich die reine Pb-Färbung dann anschließt[1]). Aus dem gleichen Grunde erhält man bei der Titration kleinerer Ag-Mengen neben größeren Pb-Mengen nicht mehr einen Farbumschlag von Gelb nach Grün, sondern von Gelb nach Rot, bezw. Rosa, dessen genügend sichere Erkennung jedoch bei Anwendung des obigen Verfahrens ebenfalls keine Schwierigkeiten bietet.

In der folgenden Tabelle IV sind die Ergebnisse einer größeren Zahl von Ag-Bestimmungen neben z. T. außergewöhnlich großen Mengen von Pb zusammengestellt. Bei der Bestimmung derartiger, extrem kleiner Ag-Konzentrationen ist darauf zu achten, daß besonders gegen Ende der Titration gut durchgeschüttelt wird (etwa $\frac{1}{2}$ Minute). Bei ungenügender Durchmischung tritt nämlich zunächst die rosa Mischfarbe auf, die vorzeitig als Ende der Reaktion angesehen werden könnte, während bei längerer Berührung der beiden Phasen miteinander eine Umsetzung des Bleidithizons gegen noch vorhandene Ag-Spuren erfolgt, wobei die $CCl_4$-Lösung also wieder gelb wird.

Tabelle IV.

| Nr. | Pb-Menge *mg* | Angewendet | | Gefunden | | Fehler | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\gamma$ Ag | % Ag im Pb | $\gamma$ Ag | % Ag im Pb | $\gamma$ | |
| 1 | 200 | 99,2 | $4{,}96 \cdot 10^{-2}$ | 98,4 | $4{,}92 \cdot 10^{-2}$ | −0,8 | Makrobürette (25 *ccm*) |
| 2 | 300 | 99,2 | 3,31 . „ | 99,6 | 3,32 . „ | +0,4 | |
| 3 | 300 | 43,4 | 1,45 . „ | 43,9 | 1,46 . „ | +0,5 | |
| 4 | 300 | 43,4 | 1,45 . „ | 43,9 | 1,46 . „ | +0,5 | |
| 5 | 300 | 12,3 | $4{,}1 \cdot 10^{-3}$ | 12,5 | $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ | +0,2 | |
| 6 | 400 | 12,4 | 3,1 . „ | 13,1 | 3,3 . „ | +0,7 | |
| 7 | 750 | 11,3 | 1,5 . „ | 11,0 | 1,5 . „ | −0,3 | |
| 8 | 1500 | 9,9 | $6{,}6 \cdot 10^{-4}$ | 10,4 | $7{,}0 \cdot 10^{-4}$ | +0,5 | |
| 9 | 1500 | 9,9 | 6,6 . „ | 10,6 | 7,1 . „ | +0,7 | |
| 10 | 1500 | 6,2 | 4,1 . „ | 6,27 | 4,2 . „ | +0,07 | Mikrobürette (2 *ccm*) |
| 11 | 2000 | 6,2 | 3,1 . „ | 6,45 | 3,3 . „ | +0,25 | |
| 12 | 2000 | 1,24 | $6{,}2 \cdot 10^{-5}$ | 1,13 | $5{,}7 \cdot 10^{-5}$ | −0,11 | |
| 13 | 2000 | 1,36 | 6,8 . „ | 1,37 | 6,9 . „ | +0,01 | |
| 14 | 2000 | 0,62 | 3,1 . „ | 0,59 | 2,9 . „ | −0,03 | |
| 15 | 2000 | 0,62 | 3,1 . „ | 0,55 | 2,7 . „ | −0,07 | |

Wie sich aus der Tabelle ergibt, ist die Genauigkeit sehr befriedigend. Es ist mit dieser Methode noch möglich, erstaunlich geringe Ag-Gehalte von $10^{-5}$ % zu bestimmen. Hier, wie auch bei den weiter unten angeführten Trennungen, bewährt sich das Dithizonverfahren als vorzügliche Anreicherungsmethode. Das Verfahren ist damit noch um mehr als eine Größenordnung empfindlicher als die Spektralanalyse. Die Bestimmung

[1]) In stärker sauren Lösungen würde das Blei überhaupt nicht mehr reagieren, jedoch läßt sich dann das Silber nicht mehr vollständig entfernen.

dieser extrem kleinen Ag-Gehalte war naturgemäß nur nach vorheriger Entfernung der kleinen Ag-Mengen durch Extraktion mit Reagenslösung möglich, die stets in allen Pb-Präparaten vorhanden sind.

Selbstverständlich gelingt es auch, größere Ag-Gehalte bis zu einigen Prozenten in genau der gleichen Weise und mit einer ähnlichen Genauigkeit zu bestimmen.

Die Titration erfolgte bei den Bestimmungen 1—9 mit Hilfe der Makrobürette, indem bei der Haupttitration in der Nähe des Endpunktes mit Abstufungen von je 0,1 *ccm* gearbeitet wurde. Die folgende Analysen wurden mit der Mikrobürette durchgeführt, und zwar Nr. 10 und 11 mit Abstufungen von 0,05 *ccm*, Nr. 12 und 13 mit solchen von 0,03 *ccm* und Nr. 14 und 15 mit solchen von 0,01 *ccm* in der Nähe des Endpunktes.

Bestimmung des Silbers im Zink. Bei der Ausführung der Silberbestimmung neben Zink ist praktisch das gleiche wie bei der Silber-Bleitrennung zu beachten.

Ausgegangen wurde von Zinksulfat ($ZnSO_4 . 7\,H_2O$ puriss. Merck). Die annähernd neutrale Lösung wurde wiederum mit 2 *ccm* $HNO_3$-Lösung (von etwa 15 Gew.%) auf je 10 *ccm* versetzt. Spuren von Schwermetallen, welche in saurer Lösung mit Dithizon reagieren, wurden durch Extraktion entfernt. Ähnlich wie beim Pb wurde bei Anwendung von 200 *mg* Zn (und mehr) aus der schwach sauren Lösung bei Extraktion mit der Reagenslösung bereits die rote Zinkfärbung erhalten, während kleinere Zn-Mengen bekanntlich nicht reagieren. Zum Unterschied von Blei beeinträchtigt dieser an sich schon recht große Zn-Überschuß bereits die Ag-Bestimmung. Man erhält in diesem Falle etwas zu niedrige Ag-Werte.

Die Beleganalysen, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle V enthalten sind, wurden daher neben 150 *mg* Zn ausgeführt.

Tabelle V.

| Nr. | Zn-Menge *mg* | Angewendet | | Gefunden | | Fehler |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\gamma$ Ag | % Ag im Zn | $\gamma$ Ag | % Ag im Zn | $\gamma$ |
| 1 | 150 | 99,2 | $6{,}61 . 10^{-2}$ | 98,3 | $6{,}55 . 10^{-2}$ | $-0{,}9$ |
| 2 | „ | 99,2 | $6{,}61 . 10^{-2}$ | 99,8 | $6{,}65 . 10^{-2}$ | $+0{,}6$ |
| 3 | 100 | 49,6 | $4{,}96 . 10^{-2}$ | 49,7 | $4{,}97 . 10^{-2}$ | $+0{,}1$ |
| 4 | „ | 49,6 | $4{,}96 . 10^{-2}$ | 49,4 | $4{,}94 . 10^{-2}$ | $-0{,}2$ |
| 5 | 150 | 49,6 | $3{,}31 . 10^{-2}$ | 49,0 | $3{,}21 . 10^{-2}$ | $-0{,}6$ |
| 6 | „ | 12,4 | $8{,}3 . 10^{-3}$ | 12,88 | $8{,}6 . 10^{-3}$ | $+0{,}48$ |
| 7 | „ | 12,4 | $8{,}3 . 10^{-3}$ | 12,75 | $8{,}5 . 10^{-3}$ | $+0{,}35$ |
| 8 | „ | 1,24 | $8{,}3 . 10^{-4}$ | 1,19 | $7{,}9 . 10^{-4}$ | $-0{,}05$ |
| 9 | „ | 1,24 | $8{,}3 . 10^{-4}$ | 1,11 | $7{,}4 . 10^{-4}$ | $-0{,}13$ |

Die Übereinstimmung der Werte ist wieder überaus befriedigend. Im Bedarfsfalle können, wie bei der Ag/Pb-Trennung, auch noch 0,6 $\gamma$ ($4 . 10^{-4}$ %) einigermaßen genau bestimmt werden. Ebenso ist natürlich beim Arbeiten mit aliquoten Teilen auch noch die Bestimmung von Prozenten Ag möglich.

Bestimmung des Silbers in Cadmium. Die in gleicher Weise wie vorher ausgeführte Ag-Bestimmung erfolgte neben Cadmiumacetat puriss. Merck.

Die annähernd neutrale Lösung wurde mit 2 *ccm* Salpetersäure (von etwa 15 Gew.%) versetzt. Ebenso wie beim Zink zeigte sich auch hier in noch etwas verstärktem Maße ein ungünstiger Einfluß allzu großer Cd-Mengen auf die Genauigkeit der Ag-Bestimmung. Mengen von z. B. 200—500 *mg* Cd ergeben in der schwach sauren Lösung eine vom Cd herrührende Rotfärbung; 100 *mg* Cd und darunter verändern jedoch die grüne Reagenslösung noch nicht. Bei dem Versuch, Ag neben 200—500 *mg* Cd zu bestimmen, erfolgte der Umschlag Gelb/Rosa, ähnlich wie bei großen Zn-Mengen, bereits vorzeitig. Hierbei wurden um etwa 20% zu niedrige Ag-Werte gefunden. Bei Anwesenheit von 100 *mg* Cd lagen die Ag-Werte noch etwas zu niedrig, während offenbar 50 *mg* Cd auf die Ag-Bestimmung ohne Einfluß waren. Spuren von Verunreinigungen wurden aus der schwach sauren Lösung vorher durch Extraktion mit Reagenslösung entfernt.

In Tab. VI sind die Ergebnisse der Beleganalysen zusammengestellt.

Tabelle VI.

| Nr. | Cd-Menge | Angewendet | | Gefunden | | Fehler |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *mg* | $\gamma$ Ag | % Ag im Cd | $\gamma$ Ag | % Ag im Cd | $\gamma$ |
| 1 | 100 | 49,6 | $4{,}96 \cdot 10^{-2}$ | 47,7 | $4{,}77 \cdot 10^{-2}$ | — 1,9 |
| 2 | 50 | 49,6 | $9{,}92 \cdot 10^{-2}$ | 50,1 | $10{,}02 \cdot 10^{-2}$ | + 0,5 |
| 3 | „ | 49,6 | $9{,}92 \cdot 10^{-2}$ | 48,6 | $9{,}72 \cdot 10^{-2}$ | — 1,0 |
| 4 | „ | 99,2 | $1{,}98 \cdot 10^{-1}$ | 98,3 | $1{,}97 \cdot 10^{-1}$ | — 0,9 |
| 5 | „ | 99,2 | $1{,}98 \cdot 10^{-1}$ | 98,6 | $1{,}97 \cdot 10^{-1}$ | — 0,6 |
| 6 | „ | 12,4 | $2{,}48 \cdot 10^{-2}$ | 12,7 | $2{,}54 \cdot 10^{-2}$ | + 0,3 |
| 7 | „ | 12,4 | $2{,}48 \cdot 10^{-2}$ | 12,8 | $2{,}56 \cdot 10^{-2}$ | + 0,4 |
| 8 | „ | 1,24 | $2{,}48 \cdot 10^{-3}$ | 1,38 | $2{,}76 \cdot 10^{-3}$ | + 0,14 |
| 9 | „ | 1,24 | $2{,}48 \cdot 10^{-3}$ | 1,32 | $2{,}64 \cdot 10^{-3}$ | + 0,08 |
| 10 | „ | 0,50 | $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ | 0,48 | $0{,}96 \cdot 10^{-3}$ | — 0,02 |
| 11 | „ | 0,50 | $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ | 0,48 | $0{,}96 \cdot 10^{-3}$ | — 0,02 |

Auch in diesem Fall sind Ag-Bestimmungen bis herab zu $10^{-3}$ % Ag mit durchaus genügender Genauigkeit möglich. Ähnliches gilt umgekehrt auch noch von Prozenten Ag.

Bestimmung des Silbers neben Arsen. Da kleine Ag-Mengen häufig neben großen Mengen dieses Elementes vorkommen können, wurde eine Anzahl Beleganalysen neben einem großen Arsenüberschuß durchgeführt. Arsen reagiert bekanntlich nicht mit Dithizon. Es war daher bei der Ag-Bestimmung keine erhebliche Störung durch Arsen zu erwarten.

Für die Untersuchungen wurde Arsenpentoxyd $As_2O_5$ (chemisch rein) verwendet. Die arsen-haltige Lösung wurde zunächst durch Schütteln mit der Reagenslösung von störenden Verunreinigungen befreit. Nach annähernder Neutralisation mit $NH_3$ wurden wieder auf je 10 *ccm* etwa 2 *ccm* Salpetersäure (von etwa 15 Gew.%) zugesetzt.

Die Ergebnisse der Beleganalysen gehen aus Tab. VII hervor.

Tabelle VII.

| Nr. | As-Menge | Angewendet | | Gefunden | | Fehler |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *mg* | $\gamma$ Ag | % Ag im As | $\gamma$ Ag | % Ag im As | $\gamma$ |
| 1 | 1300 | 99,2 | $7{,}63 \cdot 10^{-3}$ | 100,3 | $7{,}72 \cdot 10^{-3}$ | + 1,1 |
| 2 | „ | 99,2 | $7{,}63 \cdot 10^{-3}$ | 99,7 | $7{,}67 \cdot 10^{-3}$ | + 0,5 |
| 3 | „ | 18,6 | $1{,}43 \cdot 10^{-3}$ | 19,2 | $1{,}48 \cdot 10^{-3}$ | + 0,6 |
| 4 | „ | 18,6 | $1{,}43 \cdot 10^{-3}$ | 18,8 | $1{,}45 \cdot 10^{-3}$ | + 0,2 |
| 5 | „ | 0,99 | $7{,}6 \cdot 10^{-5}$ | 1,06 | $8{,}2 \cdot 10^{-5}$ | + 0,07 |
| 6 | „ | 0,99 | $7{,}6 \cdot 10^{-5}$ | 0,99 | $7{,}6 \cdot 10^{-5}$ | ± 0,00 |

Auch hier ist die Übereinstimmung der Zahlen wiederum recht gut. Selbstverständlich können ebenso gut auch größere Ag-Gehalte bestimmt werden.

Bestimmung des Silbers neben Antimon. Hier gilt durchaus das schon bei der Ag/As-Trennung Gesagte.

Für die Bestimmungen wurde Kaliumantimonyltartrat verwendet. Das Präparat erwies sich als merklich kupferhaltig. Die angesäuerte Lösung wurde daher vor ihrer Verwendung einige Male mit einigen *ccm* Reagenslösung durchgeschüttelt. Wenn hierbei auch das Kupfer nicht restlos entfernt wurde, so war wenigstens die Reinigung von Ag-Spuren vollständig. Die noch vorhandenen Cu-Mengen stören die Titration nicht (vergl. weiter unten, Ag-Bestimmung neben Cu). Der Umschlag erfolgt in diesem Falle von Gelb nach Rötlich.

Die Ergebnisse einer Anzahl Bestimmungen finden sich in Tab. VIII.

Tabelle VIII.

| Nr. | Sb-Menge | Angewendet | | Gefunden | | Fehler |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *mg* | $\gamma$ Ag | % Ag im Sb | $\gamma$ Ag | % Ag im Sb | $\gamma$ |
| 1 | 600 | 111,6 | $1{,}86 \cdot 10^{-2}$ | 110,7 | $1{,}85 \cdot 10^{-2}$ | − 0,9 |
| 2 | „ | 111,6 | $1{,}86 \cdot 10^{-2}$ | 110,0 | $1{,}83 \cdot 10^{-2}$ | − 1,6 |
| 3 | „ | 12,4 | $2{,}07 \cdot 10^{-3}$ | 12,4 | $2{,}07 \cdot 10^{-3}$ | ± 0,0 |
| 4 | „ | 12,4 | $2{,}07 \cdot 10^{-3}$ | 12,5 | $2{,}08 \cdot 10^{-3}$ | + 0,1 |
| 5 | „ | 1,12 | $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ | 1,31 | $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ | + 0,19 |
| 6 | „ | 1,12 | $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ | 1,18 | $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ | + 0,06 |

Für die Übereinstimmung der Werte und die Bestimmbarkeit größerer Ag-Gehalte gilt das bisher Gesagte.

Bestimmung von Silber im Wismut. Wismut reagiert bekanntlich in neutraler Lösung mit dem Dithizon mit orangeroter Farbe[1]). In schwach saurer Lösung tritt erst bei verhältnismäßig großen Bi-Mengen (über 500 *mg* Bi in 10 *ccm*) eine teilweise Bi-Reaktion ein. Der

[1]) Hellmut Fischer, Angew. Chem. **47**, 685 (1934).

Umschlag erfolgt in Gegenwart von z. B. 400 *mg* Bi zunächst von Gelb nach Olivgrün. Dieser Umschlag wurde für die Titration gewählt, während eine auf Zusatz von 3 bis 4 weiteren Tropfen Reagenslösung entstehende weitere Verfärbung nach Rötlichorange (Bi) nicht mehr berücksichtigt wurde.

Für die Bestimmung wurde Wismutnitrat [$Bi(NO_3)_3 . 5\,H_2O$, chemisch rein Merck] verwendet. Das Spuren Ag enthaltende Präparat wurde nach seiner Auflösung (in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser) in der oben beschriebenen Weise mit Reagenslösung gereinigt.

Bei den durchgeführten Versuchen ergaben sich folgende Resultate (Tab. IX):

Tabelle IX.

| Nr. | Bi-Menge *mg* | Angewendet | | Gefunden | | Fehler |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\gamma$ Ag | % Ag im Bi | $\gamma$ Ag | % Ag im Bi | $\gamma$ |
| 1 | 300 | 99,2 | $3{,}31 . 10^{-2}$ | 100,3 | $3{,}34 . 10^{-2}$ | + 1,1 |
| 2 | 400 | 99,2 | $2{,}48 . 10^{-2}$ | 100,5 | $2{,}62 . 10^{-2}$ | + 1,3 |
| 3 | „ | 12,4 | $3{,}1 . 10^{-3}$ | 12,7 | $3{,}2 . 10^{-3}$ | + 0,3 |
| 4 | „ | 12,4 | $3{,}1 . 10^{-3}$ | 13,2 | $3{,}3 . 10^{-3}$ | + 0,8 |
| 5 | „ | 1,24 | $3{,}1 . 10^{-4}$ | 1,31 | $3{,}3 . 10^{-4}$ | + 0,07 |
| 6 | „ | 1,24 | $3{,}1 . 10^{-4}$ | 1,37 | $3{,}4 . 10^{-4}$ | + 0,13 |

Es ergibt sich durchaus das gleiche Bild wie bei den bisher mitgeteilten Beleganalysen.

Bestimmung des Silbers neben Kupfer. Kupfer reagiert bekanntlich[1]) gleich dem Silber in mineralsaurer Lösung mit Dithizon. Beide Metalle unterscheiden sich durch die Färbung des Dithizon-Umschlages voneinander (Ag gelb, Cu violett). Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ag und Cu reagiert Ag zuerst, falls der Cu-Überschuß nicht allzu groß ist. Neben der hundertfachen Cu-Menge kann z. B. Ag qualitativ noch sehr deutlich an der Gelbfärbung der $CCl_4$-Phase erkannt werden. Bei größeren Cu-Überschüssen entstehen mit steigendem Cu-Gehalt Mischfarben zwischen Gelb und Violett, welche den Nachweis des Silbers unsicher machen können.

Es war mit Sicherheit zu erwarten, daß diese Verhältnisse auch die quantitative Bestimmung kleiner Ag-Mengen neben überschüssigem Kupfer erschweren, wenn nicht gar verhindern würden. In der Tat erhält man z. B. bei dem Versuch, 100 $\gamma$ Ag neben 400 *mg* Cu zu bestimmen, von vornherein nicht mehr die rein gelbe Ag-Färbung, sondern bereits eine dunklere Mischfarbe. Gegen Ende der Reaktion erfolgt hierbei ein ziemlich schwer erkennbarer Umschlag nach Rötlichbraun, der noch dazu vorzeitig eintritt, so daß man in Gegenwart dieser Cu-Menge zu niedrige Ag-Werte

[1]) Hellmut Fischer, Angew. Chem. **46**, 445 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934).

findet. Ähnliches erfolgt auch bei der Bestimmung von 100 $\gamma$ Ag neben etwa 50 bis 300 *mg* Cu. Die gefundenen Werte können um etwa 10—20% zu niedrig liegen.

In Gegenwart kleinerer Cu-Mengen, z. B. von etwa 1—5 *mg*, kann die Ag-Bestimmung hingegen einwandfrei durchgeführt werden. Die gelbe Ag-Färbung ist noch unverändert, der Umschlag (nach Rötlich) ist deutlicher zu erkennen und liegt an der richtigen Stelle. In der Tab. X ist eine Anzahl Analysenwerte enthalten, die unter diesen Bedingungen gefunden worden sind. Auch hier muß man besonders in der Nähe des Endpunktes gut durchschütteln, um den Umschlagspunkt richtig zu finden.

Tabelle X.

| Nr. | Cu-Menge *mg* | Angewendet | | Gefunden | | Fehler |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\gamma$ Ag | % Ag im Cu | $\gamma$ Ag | % Ag im Cu | $\gamma$ |
| 1 | 10 | 99,2 | 0,99 | 96,9 | 0,97 | — 2,3 |
| 2 | 5 | 99,2 | 1,98 | 97,5 | 1,95 | — 1,7 |
| 3 | 1 | 99,2 | 9,92 | 98,8 | 9,88 | — 0,4 |
| 4 | „ | 99,2 | 9,92 | 100,1 | 10,01 | + 0,9 |
| 5 | „ | 12,4 | 1,24 | 12,3 | 1,23 | — 0,1 |
| 6 | „ | 12,4 | 1,24 | 12,9 | 1,29 | + 0,5 |
| 7 | „ | 12,4 | 1,24 | 13,1 | 1,31 | + 0,7 |
| 8 | „ | 5,1 | 0,51 | 5,8 | 0,58 | + 0,7 |
| 9 | „ | 5,1 | 0,51 | 5,4 | 0,54 | + 0,3 |
| 10 | „ | 5,1 | 0,51 | 5,5 | 0,55 | + 0,4 |
| 11 | „ | 3,1 | 0,31 | 2,6 | 0,26 | — 0,5 |
| 12 | „ | 1,2 | 0,12 | 1,0 | 0,10 | — 0,2 |

Die Übereinstimmung ist unter diesen Bedingungen noch durchaus befriedigend. Bei den Bestimmungen Nr. 1 und 2 deutet sich bereits der störende Einfluß des übermäßig starken Cu-Überschusses an, ebenso auch bei den Versuchen 10 und 12.

Die Bestimmung kleiner Ag-Mengen neben größeren Cu-Überschüssen erschien immerhin noch auf einem anderen Wege möglich. Ag-Dithizon wird zum Unterschied von Cu Dithizon in Berührung mit Kaliumrhodanid zersetzt, wobei sich komplexes Silberrhodanid bildet. Auf diese Weise kann also Ag von Cu getrennt werden. Zur praktischen Durchführung erwies sich folgendes Verfahren als geeignet:

Man extrahiert das neben Cu vorhandene Silber in der üblichen Weise aus schwach salpetersaurer Lösung. Neben größeren Mengen Cu (100 *mg*) ist die Färbung von Anfang an nicht rein gelb, sondern etwas bräunlich. Es wird demnach sogleich ein Gemisch von Ag und Cu extrahiert. Während zunächst dabei das Silber überwiegt, nimmt bei weiterer Extraktion all-

mählich der Cu-Gehalt des Gemisches zu, bis schließlich die reine Cu-Färbung auftritt. Um das Silber vollständig abzutrennen, hört man also mit der Extraktion erst auf, wenn die $CCl_4$-Schicht die rein violette Färbung des Cu-Dithizons ohne gelblichen oder bräunlichen Stich zeigt, der noch einen Gehalt an Ag in der $CCl_4$-Schicht anzeigen würde. Auf diese Weise erhält man das gesamte Silber gemeinsam mit einer nur noch sehr geringen Cu-Menge. Die Ag-haltige $CCl_4$-Lösung wird im Scheidetrichter zunächst einmal mit 1%iger $H_2SO_4$-Lösung gewaschen und dann 3mal mit einem Gemisch von je etwa 5 *ccm* 2%iger KSCN-Lösung und 1 *ccm* 1%iger $H_2SO_4$-Lösung behandelt. Die von der $CCl_4$-Phase abgetrennten KSCN-Extrakte (nachgewaschen mit reinem Tetrachlorkohlenstoff), welche das Silber enthalten, werden vereinigt und eingedampft. Der Rückstand wird dann unter Zusatz von etwa 2—3 *ccm* konz. Schwefelsäure in einer Porzellanschale auf dem Sandbad annähernd bis zur Trockne abgeraucht, wobei das komplexe Rhodanid zerstört wird. Der Rückstand wird mit 2—3 *ccm* verdünnter (15%iger) $HNO_3$-Lösung durch kurzes Erwärmen gelöst und mit dest. Wasser auf 15—20 *ccm* verdünnt. In dieser Lösung wird das Silber in der oben beschriebenen Weise durch Titration bestimmt. Die Ergebnisse einiger Beleganalysen sind in Tab. XI enthalten.

Tabelle XI.

| Nr. | Cu-Menge | Angewendet | | Gefunden | | Fehler |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *mg* | $\gamma$ Ag | % Ag im Cu | $\gamma$ Ag | % Ag im Cu | $\gamma$ |
| 1 | 250 | 24,8 | 0,0099 | 22,0 | 0,0088 | — 2,8 |
| 2 | „ | 24,8 | 0,0099 | 21,0 | 0,0084 | — 3,8 |
| 3 | 100 | 24,8 | 0,025 | 23,8 | 0,024 | — 1,0 |
| 4 | „ | 24,8 | 0,025 | 25,0 | 0,025 | + 0,2 |
| 5 | „ | 24,8 | 0,025 | 24,5 | 0,0245 | — 0,3 |
| 6 | „ | 12,4 | 0,0124 | 12,8 | 0,0128 | + 0,4 |
| 7 | „ | 12,4 | 0,0124 | 11,6 | 0,0116 | — 0,8 |
| 8 | „ | 12,4 | 0,0124 | 12,3 | 0,0123 | — 0,1 |
| 9 | „ | 6,2 | 0,0062 | 6,5 | 0,0065 | + 0,3 |
| 10 | „ | 6,2 | 0,0062 | 5,6 | 0,0056 | — 0,6 |
| 11 | „ | 6,2 | 0,0062 | 5,8 | 0,0058 | — 0,4 |

Man sieht aus der Zusammenstellung, daß in Gegenwart von 250 *mg* Cu (Nr. 1 und 2) noch erheblich niedrigere Ag-Werte erhalten werden, während 100 *mg* Cu die Ag-Bestimmung kaum noch beeinflussen. Durch dieses Trennungsverfahren sind also noch Ag-Gehalte in einer Größenordnung von etwa Tausendstel-Prozent durchführbar, was für die meisten praktischen Fälle ausreichen dürfte.

Bestimmung des Silbers neben Quecksilber. Auch Quecksilber reagiert mit dem Dithizon bekanntlich ähnlich dem Silber in saurer

Lösung mit einer etwas dunkleren Gelbfärbung[1]). Ein qualitativer Nachweis des Silbers neben Quecksilber versagt daher schon wegen der Ähnlichkeit der beiden Färbungen. Außerdem reagiert das Quecksilber bei seiner größeren Affinität zum Dithizon vor dem Silber.

Eine direkte quantitative Bestimmung kleiner Ag-Mengen neben Hg erschien daher aussichtslos. Wohl aber konnte durch Anwendung eines komplexbildenden Mittels immerhin noch eine andere Möglichkeit gefunden werden. Bei der qualitativen Prüfung ist eine nachträgliche Unterscheidung der Hg-Färbung von der Ag-Färbung dadurch möglich, daß man die gefärbte $CCl_4$-Lösung mit einer schwach sauren Kaliumrhodanidlösung schüttelt. Die Ag-Färbung verschwindet sofort und macht der grünen Färbung des reinen Reagenses Platz, während die Hg-Färbung unverändert bleibt[2]).

Von dieser Reaktion kann man nun auch bei der quantitativen Trennung des Silbers vom Quecksilber Gebrauch machen. Allerdings kann es sich hierbei nur um verhältnismäßig kleine Hg-Mengen handeln, welche noch ohne große Mühe mit Dithizonlösung vollständig extrahiert werden können (z. B. 100 $\gamma$).

Man schüttelt also die Hg und Ag enthaltende, schwach saure Lösung ($HNO_3$-Konzentration wie bisher) so lange anteilweise mit Reagenslösung, bis beide Metalle gemeinsam extrahiert sind. In gleicher Weise wie bei der Cu/Ag-Trennung wird auch hier die $CCl_4$-Lösung der Metalldithizonate nun mit einigen Kubikzentimetern (3—5) einer 1%igen KSCN-Lösung und 0,5—1 *ccm* 1%iger $H_2SO_4$-Lösung gut durchgeschüttelt. Das Silber geht unter Zersetzung der Dithizonverbindung als komplexes Rhodanid in die wäßrige Schicht, welche im Scheidetrichter von der $CCl_4$-Phase abgetrennt wird. (Nachwaschen mit reinem Tetrachlorkohlenstoff). Die Hg-haltige $CCl_4$-Lösung wird noch 2mal mit verdünnter Schwefelsäure + KSCN-Lösung gewaschen. Die vereinigten KSCN-Lösungen werden eingedampft und zur Zerstörung des Rhodanidkomplexes mit konz. Schwefelsäure abgeraucht. Der Abdampfrückstand wird mit 15%iger $HNO_3$-Lösung in der Wärme aufgenommen, worauf die Ag-Titration in der Lösung nach genügender Verdünnung mit Wasser in der üblichen Weise durchgeführt werden kann. In der folgenden Tabelle (Nr. XII, S. 20) ist eine Anzahl Analysenwerte enthalten.

Die Genauigkeit ist zwar etwas geringer als bei den bisherigen Bestimmungen, doch dürfte sie für die Zwecke der Mikroanalyse noch vollständig ausreichen.

---

[1]) H. Wölbling und B. Steiger, Angew. Chem. **46**, 279 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 279 (1934). Hellmut Fischer, Angew. Chem. **46**, 443 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 279 (1934). — [2]) Angew. Chem. **46**, 517 (1933); **47**, 685 (1934); vergl. diese Ztschrft. **96**, 279 (1934).

Tabelle XII.

| Nr. | Hg-Menge *mg* | Angewendet $\gamma$ Ag | Gefunden $\gamma$ Ag | Fehler $\gamma$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 100 | 111,6 | 112,3 | +0,7 |
| 2 | „ | 111,6 | 109,8 | —1,8 |
| 3 | „ | 111,6 | 107,5 | —4,1 |
| 4 | „ | 62,0 | 62,3 | +0,3 |
| 5 | „ | 62,0 | 64,3 | +2,3 |
| 6 | „ | 62,0 | 61,4 | —0,6 |
| 7 | „ | 62,0 | 63,9 | +1,9 |
| 8 | „ | 12,4 | 12,2 | —0,2 |
| 9 | „ | 12,4 | 13,5 | +1,1 |
| 10 | „ | 12,4 | 13,0 | +0,6 |
| 11 | „ | 6,2 | 6,8 | +0,6 |
| 12 | „ | 6,2 | 7,3 | +1,1 |

Bestimmung von Silber neben Gold. Im Anschluß an die bekannten Verfahren der Gold-Silber-Scheidung können auch in diesem Falle kleine Ag-Mengen mit Dithizon bestimmt werden. Zur Trennung der beiden Metalle verwendet man zweckmäßig konz. Schwefelsäure in der Hitze, da Silberspuren mit Salpetersäure bekanntlich nicht vollständig aus dem Gold herausgelöst werden können.

Der silberhaltige Goldregulus wird in einem Schälchen auf dem Sandbade mit konz. $H_2SO_4$ abgeraucht, der Rückstand mit einigen *ccm* $HNO_3$-Lösung (von etwa 15 Gew.%) versetzt, kurze Zeit erhitzt und nach dem Verdünnen mit Wasser noch etwa 20 Minuten auf dem Wasserbad stehen gelassen. Die Lösung wird filtriert und auf ein bestimmtes Volumen gefüllt, von dem ein aliquoter Teil zur Ag-Bestimmung verwendet werden kann.

Tabelle XIII.

| Nr. | Au-Menge *mg* | Angewendet $\gamma$ Ag | Gefunden $\gamma$ Ag | Fehler $\gamma$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 10 | 111,6 | 110,6 | —1,0 |
| 2 | „ | 111,6 | 113,6 | +2,0 |
| 3 | „ | 62,0 | 59,1 | —2,9 |
| 4 | „ | 62,0 | 61,5 | —0,5 |
| 5 | „ | 12,4 | 13,6 | +1,2 |
| 6 | „ | 12,4 | 10,2 | —2,2 |

Die obige Tabelle gibt die gefundenen Analysenwerte wieder.

**III. Bestimmung des Silbers durch Mischfarbencolorimetrie.**

Das Verfahren kann zur raschen Schätzung kleinster Silbermengen zwischen etwa 0,1 und 2 $\gamma$ dienen. Zur Extraktion kann die grüne Lösung

von reinem Dithizon in $CCl_4$ angewendet werden. Zweckmäßiger ist z. B. die Verwendung einer Lösung des violett gefärbten Kupfer-Dithizonkomplexes in $CCl_4$, welche man durch lebhaftes Schütteln der grünen Reagenslösung mit einer angesäuerten, sehr verdünnten Lösung eines Kupfer II-salzes erhält. Eine solche Lösung setzt sich nur gegen die Edelmetalle Ag, Au, Pd, Pt II sowie gegen Hg um, so daß störende Reaktionen anderer Metalle von vornherein vermieden werden. Die sehr verdünnte Cu-Dithizonlösung ergibt, wenn im Überschuß verwendet, mit einer schwach sauren silberhaltigen Lösung Mischfarben, deren Ton zwischen Violett und Gelb, also z. B. bei roten oder orangefarbenen Nuancen liegt. Zum Vergleich versetzt man das gleiche Volumen Cu-Dithizonlösung unter gutem Schütteln anteilweise so lange mit einer bekannten angesäuerten Ag-Lösung, bis der Ton der erhaltenen Mischfarbe mit dem Farbton der unbekannten Ag-Lösung übereinstimmt. Die bei dem Vergleichsversuch verbrauchte Ag-Menge ist dann gleich dem gesuchten Ag-Gehalt. Für die Bestimmungen wird von einer sehr verdünnten Lösung von Dithizon in $CCl_4$ ausgegangen (etwa 1—3 *mg* Dithizon in 100 *ccm* $CCl_4$, je nach Größenordnung der zu bestimmenden Ag-Menge). Die grüne $CCl_4$-Lösung wird mit einer sehr verdünnten, schwach sauren $CuSO_4$-Lösung gut durchgeschüttelt und damit in die violette Cu-Dithizonlösung übergeführt. Diese Lösung wird einige Male mit 1%iger $H_2SO_4$-Lösung gewaschen und unter einer Schicht dieser Säure in einer Flasche aus braunem Glas aufbewahrt. Vor Gebrauch wird die Säure im Scheidetrichter abgetrennt und die Lösung durch ein trocknes Filter filtriert.

Aus einer Mikrobürette wird ein bestimmtes Volumen (je nach Ag-Menge 0,25—2 *ccm*) der kupferhaltigen Reagenslösung in ein Probiergläschen mit Glasschliffstopfen gelassen, welches ein bestimmtes Volumen (1 bis 2 *ccm*) der schwach sauren Lösung mit unbekanntem Ag-Gehalt enthält. (Die annähernd neutrale Ag-Lösung wurde auf je 1 *ccm* mit 3 Tropfen 10%iger $H_2SO_4$-Lösung angesäuert.) Das angewandte Volumen der Cu-Dithizonlösung muß so gewählt sein, daß bei sorgfältigem Durchschütteln (etwa ½ Minute) noch Cu-Dithizon im Überschuß verbleibt. Es bildet sich dann eine orangerote Mischfarbe. In ein zweites Probiergläschen (möglichst gleichen Durchmessers) werden das gleiche Volumen Reagenslösung sowie 1 *ccm* destilliertes Wasser und 3 Tropfen 10%iger Schwefelsäure gegeben. Aus einer zweiten Mikrobürette setzt man hierzu in kleinen Anteilen (z. B. 0,05 *ccm*) unter gutem Schütteln Ag-Lösung bekannten Ag-Gehaltes (enthält z. B. etwa 3 $\gamma$ Ag *ccm*[1]) bei ungefähr gleichem Säuregehalt wie die zu untersuchende Lösung).

Von der Ag-Lösung bekannten Titers wird so lange etwas hinzugegeben, bis der gleiche Ton der Mischfarbe erreicht ist, der bei Extraktion der Lösung unbekannten Ag-Gehaltes erhalten wurde. Die Farbtöne der

[1]) Über die Haltbarkeit vergl. S. 7.

Mischfarben werden bei einiger Übung leicht getroffen, wenn man die Probiergläschen zum Vergleich nebeneinander gegen einen hellen Hintergrund hält.

Statt denselben Farbton durch anteilweisen Zusatz der Ag-Lösung jedesmal erst bei einer Vergleichsprobe herzustellen, kann man sich auch eine Reihe von Testproben mit gleichen Raummengen Cu-Dithizonlösung, jedoch verschiedenen, in bestimmter Weise (z. B. um je 0,2 $\gamma$) abgestuften Ag-Gehalten in den entsprechenden Probiergläschen herstellen. Man erhält auf diese Weise eine Skala von Mischfarben zwischen Violett und Gelb. Die zu prüfende Lösung behandelt man in der gleichen Weise wie oben und vergleicht den erhaltenen Farbton mit den Mischfarben der Vergleichsreihe. Der gesuchte Ag-Gehalt liegt dann zwischen den Ag-Gehalten der beiden Testproben, welche der Färbung der Versuchslösung am nächsten kommen.

Tab. XIV enthält eine Anzahl Analysenwerte, welche nach beiden Verfahren gewonnen wurden.

Tabelle XIV.

| Angewendet $\gamma$ Ag | Gefunden $\gamma$ Ag | Reagenslösung | |
|---|---|---|---|
| | | Zusammensetzung | Volumen *ccm* |
| 2,3 | 2,35 | etwa 2 *mg*/100 *ccm* | 2 |
| 2,2 | 2,16 | „ „ „ „ „ | „ |
| 2,02 | 2,0 | „ „ „ „ „ | „ |
| 1,98 | 1,96 | „ „ „ „ „ | „ |
| 0,98 | 1,0 | „ „ „ „ „ | 1 |
| 0,6 | 0,8 | „ „ „ „ „ | „ |
| 0,6 | 0,7 | „ 1 „ „ „ | „ |
| 0,5 | 0,54 | „ „ „ „ „ | „ |
| 0,4 | 0,5 | „ „ „ „ „ | 0,5 |
| 0,3 | 0,3 | „ „ „ „ „ | „ |
| 0,26 | 0,28 | „ „ „ „ „ | 0,25 |
| 0,1 | 0,07 | „ „ „ „ „ | „ |

Die Übereinstimmung ist durchaus zufriedenstellend.

Das Verfahren kann auch zur schnellen Orientierung über kleine Ag-Gehalte neben den meisten anderen Metallen angewendet werden. Gestört wird die Bestimmung durch Anwesenheit von Quecksilber, Gold, Palladium und zweiwertigem Platin. Kupfer verändert die Färbung, wenn es in größeren Mengen (über etwa 1 *mg*) zugegen ist.

## Zusammenfassung.

1. Es wird ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Ag-Mengen (zwischen etwa 120 $\gamma$ und 10 $\gamma$ Ag angegeben. Grundsätzlich

wird es in der gleichen Weise ausgeführt wie die bereits veröffentlichte Methode zur Bestimmung kleiner Kupfermengen[1]).

2. Es wird ein Titrationsverfahren zur Bestimmung kleiner Ag-Mengen (zwischen etwa 100 $\gamma$ und 0,5 $\gamma$ Ag) beschrieben. Im Prinzip besteht es in einer Titration der Ag-Lösung mit einer sehr verdünnten Lösung von Dithizon in $CCl_4$, welche gegen eine Ag-Lösung bekannten Gehaltes eingestellt wurde. Die Titration erfolgt im Scheidetrichter, mit dessen Hilfe die einzelnen Anteile der gebildeten Ag-Dithizonlösung abgetrennt werden. Der Endpunkt der Reaktion wird durch einen Farbumschlag von Gelb nach Grün angezeigt, der ohne Beeinträchtigung durch die gelbe Ag-Dithizonlösung gut erkennbar ist, da er nur in einem Bruchteil des Gesamtvolumens der gefärbten $CCl_4$-Lösung erzeugt wird.

3. Das maßanalytische Verfahren ist wegen seiner vorzüglichen anreichernden Wirkung besonders zur quantitativen Spurensuche geeignet. In den meisten Elementen können bis zu $10^{-3}$ oder $10^{-4}$ % Ag bestimmt werden. Besonders eingehend untersucht wurde die Bestimmbarkeit von Ag neben Pb (bis zu $10^{-5}$ % Ag), Zn, Cd, As, Sb und Bi. Im Cu sind weniger als $10^{-2}$ % Ag bestimmbar. Bei geeigneter Modifikation der Methode läßt sich Ag z. B. auch neben der etwa 17fachen Menge Hg bestimmen. Die Bestimmung kleiner Ag-Gehalte im Au ist nach Durchführung der üblichen Au/Ag-Scheidung möglich.

4. Kleine Ag-Mengen (zwischen 0,1 und 2 $\gamma$) können auch neben anderen Metallen (außer Hg und den Edelmetallen) durch Mischfarbencolorimetrie angenähert bestimmt werden. Die Umsetzung geschieht z. B. mit einer violetten Lösung von Cu-Dithizon in $CCl_4$, wodurch Mischfarben zwischen Violett und Gelb erzeugt werden, welche mit Testlösungen bekannten Ag-Gehaltes verglichen werden.

---

## Beiträge zur Spektralanalyse mit Hilfe von empfindlichen, in dem der Glasoptik zugänglichen Gebiet liegenden Linien: Messungen im Funkenspektrum einer schwefelhaltigen Chromnickel-Kohlenstoff-Sonderlegierung.

Von

**Wilhelm Kraemer.**

[Eingegangen am 19. Januar 1935.]

Untersucht wurde, hauptsächlich zwecks Feststellung charakteristischer Schwefellinien, ein Chromnickel-Schwefel-Kohlenstoffstahl mit etwa 13% Cr, 0,5% Ni, 0,2% S, 0,4% C, Rest Fe. Die Versuchsbedingungen entsprechen den in den früher erschienenen Mitteilungen genannten, es sind daher auch diesmal nur die charakteristischen Linien der einzelnen Elemente in Tabellenform aufgeführt.

[1]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, Angew. Chem. **47**, 90 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 129 (1935).

| Chrom. | | Chrom (Fortsetzung). | | Chrom (Fortsetzung). | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) | Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) | Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) |
| 5782[1]) | 5781,81 Cr | 4646 | 4646,172 Cr I | 4109[20]) | 4109,58 Cr |
| 5698 | 5698,33 Cr | 4640[9]) | 4639,60 Cr | 4105[21]) | 4104,85 Cr |
| 5695[2]) | 5694,73 Cr | 4620 | 4619,54 Cr | 4082 | 4081,740 Cr |
| 5541 | 5540,8 Cr | 4619 | 4618,84 Cr | 4039 | 4039,08 Cr |
| 5328[3]) | 5328,35 Cr I | 4588[10]) | 4588,22 Cr | 4027[22]) | 4027,10 Cr |
| 5307 | 5307,288 Cr | 4580 | 4580,06 Cr I | 4003 | 4003,33 Cr |
| 5298 | 5297,93 Cr I | 4570[11]) | 4569,62 Cr | 4001,5 | 4001,45 Cr |
| 5280[4]) | 5280,30 Cr | 4559 | 4558,67 Cr | 3991[23]) | 3991,14 Cr |
| 5240 | 5240,468 Cr | 4541[12]) | 4540,71 Cr | 3990[24]) | 3989,99 Cr |
| 5200 | 5200,206 Cr | 4497 | 4496,860 Cr I | 3984[25]) | 3984,35 Cr |
| 4945 | 4944,57 Cr | 4397 | 4397,248 Cr | 3980[26]) | 3979,87 Cr |
| 4829[5]) | 4829,360 Cr | 4360[13]) | 4359,63 Cr I | 3977 | 3976,68 Cr |
| 4770 | 4769,8 Cr | 4339[14]) | 4339,45 Cr I | 3942[27]) | 3941,50 Cr I |
| 4767 | 4767,280 Cr | 4325 | 4325,074 Cr | 3885[28]) | 3885,22 Cr I |
| 4760[6]) | 4759,92 Cr | 4290[15]) | 4289,725 Cr I | 3870 | 3870,272 Cr |
| 4745 | 4745,31 Cr | 4275[16]) | 4274,802 Cr I | 3855 | 3855,29 Cr |
| 4737[7]) | 4737,34 Cr | 4254[17]) | 4254,342 Cr I | 3830[29]) | 3830,04 Cr |
| 4689 | 4689,39 Cr | 4164[18]) | 4163,625 Cr | 3819 | 3819,58 Cr |
| 4669[8]) | 4669,34 Cr | 4122 | 4122,165 Cr | 3749[30]) | 3749,00 Cr |
| 4652 | 4652,165 Cr I | 4121[19]) | 4120,620 Cr | 3713[31]) | 3712,95 Cr |

Außerdem noch im Spektrum beobachtet: 4601—4600,75 Cr. — [1]) Fällt nahe zusammen mit 5782,13 Cu I (Kayser). — [2]) Fällt nahe zusammen mit 5694,97 Ni (Kayser). — [3]) Fällt nahe zusammen mit 5328,536 Fe (Kayser). — [4]) Fällt nahe zusammen mit 5280,63 Co I (Kayser). — [5]) Fällt nahe zusammen mit 4829,035 Ni I (Kayser). — [6]) Fällt nahe zusammen mit 4759,281 Ti I (Kayser). — [7]) Fällt nahe zusammen mit 4736,782 Fe I (Kayser). — [8]) Fällt nahe zusammen mit 4669,179 Fe (Kayser). — [9]) Fällt nahe zusammen mit 4639,947 Ti I (Kayser). — [10]) Fällt nahe zusammen mit 4587,9 P (Kayser). [11]) Fällt nahe zusammen mit 4570,02 Co (Kayser). — [12]) Fällt nahe zusammen mit 4541,1 P (Kayser). — [13]) Fällt nahe zusammen mit 4359,737 Zr (Kayser). — [14]) Fällt nahe zusammen mit 4339,64 Co (Kayser). — [15]) Fällt nahe zusammen mit 4290,230 Ti II (Kayser). — [16]) Fällt nahe zusammen mit 4275,13 Cu (Kayser). — [17]) Fällt nahe zusammen mit 4253,60 S (Kayser). — [18]) Fällt nahe zusammen mit 4163,656 Ti (Kayser). — [19]) Fällt nahe zusammen mit 4120,5 Luft (Kayser). — [20]) Fällt nahe zusammen mit 4109,2 P (Kayser). — [21]) Fällt nahe zusammen mit 4105,00 O II (Kayser). — [22]) Fällt nahe zusammen mit 4027,029 Co I, 4027,201 Zr (Kayser). — [23]) Fällt nahe zusammen mit 3991,13 Zr (Kayser). — [24]) Fällt nahe zusammen mit 3990,31 Co I (Kayser). — [25]) Fällt nahe zusammen mit 3983.77 S (Kayser). — [26]) Fällt nahe zusammen mit 3979,53 Co I (Kayser). — [27]) Fällt nahe zusammen mit 3941,736 Co I (Kayser). — [28]) Fällt nahe zusammen mit 3885,2 P (Kayser). — [29]) Fällt nahe zusammen mit 3829,67 Mn (Kayser). — [30]) Fällt nahe zusammen mit 3749,488 Fe I (Kayser). — [31]) Fällt nahe zusammen mit 3713,103 Al III, 3712,7 Luft (Kayser).

**Chrom** (Fortsetzung).

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) | |
|---|---|---|
| 3710 | 3710,10 | Cr |
| 3666 | 3665,979 | Cr |
| 3640 | 3639,81 | Cr |
| 3605[1]) | 3605,330 | Cr I |
| 3579[2]) | 3578,687 | Cr I |
| 3560 | 3559,779 | Cr |
| 3465[3]) | 3465,245 | Cr |
| 3434[4]) | 3433,60 | Cr |

**Nickel.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) | |
|---|---|---|
| 7197 | 7197,07 | Ni I |
| 7122 | 7122,29 | Ni I |
| 7025 | 7024,76 | Ni I |
| 5923 | 5923,003 | Ni |
| 5462 | 5462,48 | Ni |
| 5177 | 5176,55 | Ni |
| 5156 | 5155,76 | Ni I |
| 5100 | 5099,97 | Ni I |
| 5084 | 5084,07 | Ni I |
| 5080[5]) | 5080,53 | Ni |
| 5000 | 5000,34 | Ni I |
| 4831 | 4831,19 | Ni I |
| 4815 | 4814,77 | Ni |
| 4714 | 4714,419 | Ni I |

**Nickel** (Fortsetzung).

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) | |
|---|---|---|
| 4712 | 4712,24 | Ni |
| 4649 | 4648,656 | Ni I |
| 4605 | 4604,991 | Ni I |
| 4560 | 4560,102 | Ni |
| 4520 | 4520,20 | Ni |
| 4470[6]) | 4470,484 | Ni I |
| 4462[7]) | 4462,462 | Ni I |
| 4410 | 4410,49 | Ni |
| 4390 | 4390,00 | Ni |
| 4331 | 4330,85 | Ni |
| 4195 | 4195,53 | Ni |
| 3784 | 3783,53 | Ni I |
| 3740 | 3739,89 | Ni |
| 3674 | 3674,156 | Ni I |
| 3664 | 3664,10 | Ni I |
| 3566 | 3566,375 | Ni I |
| 3548[8]) | 3548,18 | Ni I |
| 3520[9]) | 3519,775 | Ni I |
| 3515 | 3515,056 | Ni I |
| 3514[10]) | 3513,95 | Ni I |
| 3510 | 3510,339 | Ni I |
| 3502[11]) | 3501,852 | Ni |
| 3493 | 3492,962 | Ni I |
| 3472 | 3472,55 | Ni I |
| 3458[12]) | 3458,467 | Ni I |
| 3414 | 3413,940 | Ni I |

**Kobalt.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) | |
|---|---|---|
| 6475[13]) | 6474,53 | Co |
| 6450 | 6450,23 | Co I |
| 6351 | 6351,40 | Co |
| 6181 | 6181,01 | Co I |
| 4840 | 4840,28 | Co I |
| 3873[14]) | 3873,117 | Co I |
| 3635[15]) | 3634,72 | Co |
| 3575[16]) | 3574,96 | Co I |
| 3506[17]) | 3506,316 | Co I |
| 3432 | 3431,58 | Co I |

**Arsen.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) | |
|---|---|---|
| 5657 | 5657,0 | As |
| 5498 | 5497,8 | As |

**Phosphor.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) | |
|---|---|---|
| 5235[18]) | 5235,5 | P |
| 4970 | 4969,6 | P |
| 4540 | 4540,2 | P |

[1]) Fällt nahe zusammen mit 3605,36 Co I (Kayser). — [2]) Fällt nahe zusammen mit 3578,8 Se (Kayser). — [3]) Fällt nahe zusammen mit 3465,794 Co I (Kayser). — [4]) Fällt nahe zusammen mit 3433,57 Ni I (Kayser). — [5]) Fällt nahe zusammen mit 5079,743 Fe I (Kayser). — [6]) Fällt nahe zusammen mit 4470,143 Mn I (Kayser). — [7]) Fällt nahe zusammen mit 4462,033 Mn (Kayser). — [8]) Fällt nahe zusammen mit 3548,187 Mn I (Kayser). — [9]) Fällt nahe zusammen mit 3520,087 Co I (Kayser). — [10]) Fällt nahe zusammen mit 3513,821 Fe I (Kayser). — [11]) Fällt nahe zusammen mit 3502,292 Co I (Kayser). — [12]) Fällt nahe zusammen mit 3458,306 Fe (Kayser). — [13]) Fällt nahe zusammen mit 6474,20 Cu (Kayser). — [14]) Fällt nahe zusammen mit 3872,505 Fe I (Kayser). — [15]) Fällt nahe zusammen mit 3635,467 Ti I (Kayser). — [16]) Fällt nahe zusammen mit 3575,249 Fe (Kayser). — [17]) Fällt nahe zusammen mit 3506,500 Fe (Kayser). — [18]) Fällt nahe zusammen mit 5235,17 Co (Kayser).

**Schwefel.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) |
|---|---|
| 5660 | 5630,07 S |
| 5647[1]) | 5647,08 S |
| 5640 | 5640,04 S |
| 5618 | 5617,62 S |
| 5526[2]) | 5526,24 S |
| 5381 | 5381,0 S I |
| 5321[3]) | 5320,71 S |
| 5278 | 5278,1 S I |
| 5201 | 5200,98 S |
| 4696 | 4696,3 S I |
| 4354 | 4354,57 S |
| 4285 | 4284,97 S |
| 3718 | 3717,71 S |
| 3669 | 3668,98 S |
| 3479 | 3479,29 S |

**Kupfer.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) |
|---|---|
| 6119 | 6119,55 Cu |
| 5700 | 5700,25 Cu I |
| 4509 | 4509,39 Cu |
| 3860 | 3860,48 Cu |
| 3700 | 3700,5 Cu |
| 3627 | 3627,3 Cu |
| 3534 | 3533,74 Cu |
| 3527[4]) | 3527,47 Cu |
| 3520[5]) | 3520,00 Cu |

**Mangan.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) |
|---|---|
| 7151 | 7151,33 Mn |
| 6017 | 6016,64 Mn I |
| 5780 | 5780,17 Mn |
| 5420 | 5420,366 Mn I |
| 5400 | 5399,506 Mn |
| 5350 | 5349,87 Mn |
| 4504 | 4503,87 Mn |
| 4420 | 4419,77 Mn |
| 4412 | 4411,87 Mn |
| 4190[6]) | 4189,99 Mn |
| 4135 | 4135,04 Mn |
| 4055 | 4055,554 Mn I |
| 4041 | 4041,366 Mn |
| 3810 | 3809,599 Mn I |
| 3460[7]) | 3460,330 Mn II |
| 3439 | 3438,98 Mn |

**Natrium.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) |
|---|---|
| 5896 | 5895,932 Na I |
| 5890 | 5889,965 Na I |

**Magnesium.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) |
|---|---|
| 4428 | 4428,0 Mg II |
| 4167 | 4167,6 Mg I |

**Calcium.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) |
|---|---|
| 6573[8]) | 6572,75 Ca I |
| 6450 | 6449,81 Ca |
| 5260 | 5260,39 Ca I |
| 4586[9]) | 4585,91 Ca I |
| 4355 | 4355,2 Ca I |
| 4319 | 4318,645 Ca I |
| 4289[10]) | 4289,362 Ca I |
| 4240[11]) | 4240,44 Ca I |
| 4095 | 4094,98 Ca I |
| 3934 | 3933,670 Ca II |
| 3876 | 3875,7 Ca I |
| 3737[12]) | 3736,905 Ca II |

**Aluminium.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) |
|---|---|
| 5862[13]) | 5861,53 Al II |
| 4480[14]) | 4479,8 Al II |
| 4150 | 4150,138 Al III |
| 3655[15]) | 3655,00 Al II |
| 3587 | 3587,06 Al II |
| 3429 | 3428,91 Al II |

**Silicium.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) |
|---|---|
| 3905 | 3905,52 Si I |
| 3590 | 3590,46 Si III |

[1]) Nach H. Konen nur in Geisslerrohr 5647 C? — [2]) Nach H. Konen nur in Geisslerrohr 5526,2 Luft? — [3]) Nach H. Konen nur in Geisslerrohr 5320,5 Luft? — [4]) Fällt nahe zusammen mit 3526,853 Co I, 3526,673 Fe (Kayser). — [5]) Fällt nahe zusammen mit 3520,087 Co I (Kayser). — [6]) Fällt nahe zusammen mit 4189,8 Luft (Kayser). — [7]) Fällt nahe zusammen mit 3459,917 Fe (Kayser). — [8]) Fällt nahe zusammen mit 6572,89 Cr I (Kayser). — [9]) Fällt nahe zusammen mit 4585,82 Al II (Kayser). — [10]) Fällt nahe zusammen mit 4289,083 Ti I (Kayser). — [11]) Fällt nahe zusammen mit 4239,729 Mn I (Kayser). — [12]) Fällt nahe zusammen mit 3737,135 Fe I (Kayser). — [13]) Fällt nahe zusammen mit 5862,350 Fe. — [14]) Fällt nahe zusammen mit 4479,7 P. — [15]) Fällt nahe zusammen mit 3655,467 Fe.

**Titan.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) |
|---|---|
| 6220 | 6220,49 Ti I |
| 5966 | 5965,821 Ti I |
| 5740 | 5739,986 Ti |
| 5210 | 5210,391 Ti I |
| 5120 | 5120,421 Ti |
| 5040 | 5039,960 Ti I |
| 5020 | 5020,027 Ti I |
| 4805[1]) | 4805,432 Ti I |
| 4675[2]) | 4675,123 Ti |
| 4550[3]) | 4549,63 Ti II |
| 4489 | 4489,09 Ti I |
| 4444 | 4443,808 Ti II |
| 4440[4]) | 4440,351 Ti |
| 4400 | 4399,780 Ti II |
| 3761[5]) | 3761,327 Ti II |
| 3742 | 3741,646 Ti II |

**Titan** (Fortsetzung).

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) |
|---|---|
| 3730[6]) | 3729,812 Ti I |
| 3685[7]) | 3685,190 Ti II |
| 3658[8]) | 3658,10 Ti I |
| 3643 | 3642,680 Ti I |
| 3505 | 3504,89 Ti II |
| 3452[9]) | 3452,476 Ti |

**Kohlenstoff.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) |
|---|---|
| 5379 | 5379 C |
| 5145 | 5145 C |
| 5133 | 5133 C |
| 3921 | 3920,77 C II |
| 3919 | 3919,06 C II |

**Zirkon.**

| Kleinspektrograph | Internationale Werte (Kayser) |
|---|---|
| 5880[10]) | 5879,77 Zr |
| 5620[11]) | 5620,13 Zr |
| 4959 | 4959,41 Zr |
| 4500 | 4499,964 Zr |
| 4258[12]) | 4258,04 Zr |
| 4214 | 4213,86 Zr |
| 4180 | 4179,81 Zr |
| 4081 | 4081,210 Zr |
| 4055[13]) | 4055,032 Zr |
| 3890 | 3890,317 Zr |
| 3767[14]) | 3766,82 Zr II |
| 3692 | 3691,59 Zr I |
| 3679 | 3679,35 Zr I |
| 3600 | 3599,891 Zr |
| 3505 | 3505,48 Zr |

[1]) Fällt nahe zusammen mit 4805,87 Zr I. — [2]) Fällt nahe zusammen mit 4674,9 Luft, N II. — [3]) Fällt nahe zusammen mit 4549,664 Co. — [4]) Fällt nahe zusammen mit 4440,45 Zr. — [5]) Fällt nahe zusammen mit 3760,534 Fe. — [6]) Fällt nahe zusammen mit 3730,390 Fe. — [7]) Fällt nahe zusammen mit 3684,6 Cu. — [8]) Fällt nahe zusammen mit 3658,04 H I. — [9]) Fällt nahe zusammen mit 3452,280 Fe I. — [10]) Fällt nahe zusammen mit 5879,97 Y (Kayser). — [11]) Fällt nahe zusammen mit 5620,6 As (Kayser). — [12]) Fällt nahe zusammen mit 4257,663 Mn I (Kayser). — [13]) Fällt nahe zusammen mit 4055,554 Mn I (Kayser). — [14]) Fällt nahe zusammen mit 3767,195 Fe I (Kayser). — Außerdem im Spektrum beobachtet: 3675—3674,71 Zr II. Fällt nahe zusammen mit 3674,156 Ni I (Kayser).

Für tatkräftige Unterstützung bin ich den in den früher erschienenen Arbeiten genannten Stellen auch diesmal zu herzlichem Dank verpflichtet.

*Gießen, im Januar 1935.*

**Literaturverzeichnis.**

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Band V, VI, VII. H. Kayser, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente (1926).

W. Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse, Band I u. II (1930/33).

Ferner:

1. F. Löwe, Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente (1928).

2. D. M. Smith, Visual lines for spectrum analysis. A. Hilger, London 1928.

3. F. Twyman, Wavelength tables for spectrum analysis. A. Hilger, London 1931.

4. Siehe 3, Tabellen nach A de Gramont.
5. Henry Norris Russell, A list of ultimate and penultimate lines, Astrophysic. Journ. **61**, 223 u. f. (1925).
6. W. Kraemer, Ztschrft. f. Elektrochem. **37**, 862 (1931); **38**, 51 (1932).
7. W. Kraemer, Ztschrft. f. Instrumentenkunde **52**, H. 10 (1932); **54**, 2 (1934).
8. W. Kraemer, Physik. Ztschrft. **34**, H. 18 (1933).
9. W. Kraemer, diese Ztschrft. **97**, 14, 89, 401 (1934); **98**, 241 (1934); **99**, 410 (1934).

---

# Beiträge zur Systematik eines potentiometrischen Analysenganges.

## III. Mitteilung[1]).

## Die Abtrennung und Bestimmung von Hg.

Von

**W. Hiltner und W. Gittel.**

[Eingegangen am 17. Januar 1935.]

Nach der Abtrennung von den Sulfiden der Schwefelwasserstoffgruppe[2]) mit Natriumsulfid liegen die Metalle Hg, As, Sb und Sn in sulfalkalischer Lösung vor. Diese Lösung kann nicht unmittelbar weiter verwendet werden, zumal für die Bestimmung von As, Sb und Sn in erster Linie ein Oxydations/Reduktions-Verfahren in Betracht kommt. Da bei der Anwendung eines solchen Verfahrens auch die Anwesenheit von $Hg^{\cdot\cdot}$ unerwünscht war — die Bestimmung von Sb und As nebeneinander sollte durch partielle Reduktion des fünfwertigen Antimons mit $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ erfolgen — mußte das $Hg^{\cdot\cdot}$ zweckmäßig aus der Lösung entfernt werden.

Nun läßt sich Quecksilbersulfid zwar durch Chlorammonium aus seiner sulfalkalischen Lösung wieder ausfällen[3]). Ist in der Lösung jedoch gleichzeitig Zinn zugegen, so fällt Zinnsulfid z. T. mit aus, während ein Teil des Quecksilbersulfids mit dem Rest des Zinnsulfids in Lösung bleibt[3]). Das Verfahren gestattet also wohl die Trennung von Quecksilber und Antimon und Arsen, nicht aber die Trennung von Quecksilber und Zinn.

Die Abscheidung des Quecksilbersulfids gelingt demgegenüber quantitativ und frei von Zinnsulfid in sehr einfacher Weise beim Kochen der sulfalkalischen Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd. Quecksilbersulfid ist gegenüber Oxydationsmitteln so beständig, daß hierbei nur der überschüssige Sulfidschwefel und die Thiosäuren von As, Sb und

[1]) I. und II. Mitteilung: Diese Ztschrft. **99**, 97 und 169 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **99**, 169 (1934). — [3]) A. Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie I, S. 63 (1901).

Sn oxydiert wurden, während das gleichzeitig abgeschiedene Quecksilbersulfid quantitativ erhalten blieb. Vorteilhaft dabei ist ferner, daß in dem Filtrat vom Quecksilbersulfid As, Sb und Sn als Arsenat, Antimonat und Stannat vorliegen, damit also — nach dem Ansäuren der Lösung — in einer für ihre Bestimmung nach einem Oxydations/Reduktions-Verfahren geeigneten Form.

Für die potentiometrische Bestimmung von $Hg^{\cdot\cdot}$ ist die Titration mit einer KJ-Lösung gut geeignet. Erich Müller[1]) verwendete hierfür die Jodelektrode. Wir wählten die Silberjodidelektrode, die ja als Indikatorelektrode nicht nur die Silberelektrode ersetzt, sondern mit Vorteil auch die Jodelektrode[2]). Ein Teil der mit der Silberjodidelektrode bei der Titration einer schwach salpetersauren $Hg(NO_3)_2$-Lösung mit 0,1 n-KJ-Lösung erhaltenen Ergebnisse ist in Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I.

| 0,1 n-KJ-Lösung *ccm* | log Titer | Hg gefunden *g* | Hg enthalten *g* |
|---|---|---|---|
| 21,23 | 99833 | 0,2121 | 0,2118 |
| 21,23 | 99833 | 0,2121 | 0,2118 |
| 31,45 | 99833 | 0,3142 | 0 3141 |
| 31,45 | 99833 | 0,3142 | 0,3141 |

Am Ende der Reaktion

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2\,J' = HgJ_2$$

tritt ein großer Potentialsprung auf, während bei weiterem Zusatz von KJ-Lösung die Bildung von $K_2(HgJ_4)$ nur durch einen flachen Potentialsprung angezeigt wird. Man titriert daher nur bis zum ersten Potentialsprung. Als bequeme Vergleichselektrode kann die mit $K_2SO_4$- oder $NH_4NO_3$-Lösung gefüllte, stabilisierte Silberelektrode[3]) oder die Antimonoxydelektrode[4]) verwendet werden.

Für die Anwendung dieser Bestimmungsmethode in dem vorliegenden Falle muß das Quecksilbersulfid zunächst in Lösung gebracht werden. Hierfür ist Königswasser geeignet. Dabei gelangen jedoch Chlor-Ionen in die zu untersuchende Lösung, wodurch der Potentialsprung erheblich verkleinert werden kann. Bleibt die Konzentration an Chlor-Ionen relativ gering, so ist die Bestimmung jedoch mit gleicher Genauigkeit möglich. Dies zeigen als Beispiel die in Tabelle II zusammengestellten

[1]) Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 5. Aufl. (1932). — [2]) W. Hiltner, diese Ztschrft. **95**, 37 (1933). — [3]) W. Hiltner und W. Grundmann, Ztschrft. f. physik. Chem. A **168**, 293 (1934). — [4]) W. Hiltner und W. Gittel, diese Ztschrft. **99**, 174 (1934).

Ergebnisse der Titration von $HgCl_2$-Lösungen mit 0,1 n-KJ-Lösung, bei der ebenfalls die Silberjodidelektrode verwendet wurde[1]).

Tabelle II.

| 0,1n-KJ-Lösung *ccm* | log Titer | Hg gefunden *g* | Hg enthalten *g* |
|---|---|---|---|
| 22,0 | 00017 | 0,2207 | 0,2208 |
| 44,0 | 00017 | 0,4415 | 0,4416 |
| 10,1 | 00017 | 0,1014 | 0,1014 |
| 20,2 | 00017 | 0,2028 | 0,2028 |

Die Abscheidung und potentiometrische Bestimmung von Hg wurde nach diesen Befunden folgendermaßen durchgeführt:

Die klare, sulfalkalische Lösung von Hg, As, Sb und Sn wird mit einer konz. Lösung von etwa 5 *g* Natriumtartrat versetzt. Dann gibt man nach und nach so lange 30%ige Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, bis sich kein Quecksilbersulfid mehr abscheidet, und schließlich noch 1 *ccm* mehr. Nun kocht man diese Lösung so lange, bis die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat. Ist die Lösung etwas abgekühlt, so versetzt man sie mit einer konz. Lösung von etwa 1 *g* Natriumoxalat und kocht sie darauf nochmals so lange, bis die Entwicklung von Sauerstoff und Kohlendioxyd beendet ist. Darauf wird das abgeschiedene Quecksilbersulfid in einen Glasfrittentiegel filtriert und der Niederschlag schließlich mit schwach alkalischem, etwas Weinsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen.

Für die Bestimmung des Quecksilbers wird der Sulfidniederschlag in dem Glasfrittentiegel, der mit einem Uhrglas bedeckt sein soll, tropfenweise mit einem Gemisch von 20 *ccm* konz. Salpetersäure und nicht mehr als 3 *ccm* konz. Salzsäure übergossen. Nachdem alles gelöst ist, verdünnt man mit Wasser, saugt ab und wäscht mit verdünnter Salpetersäure nach. Die Lösung versetzt man dann mit 5 *g* Harnstoff, kocht sie auf, läßt sie nun wieder abkühlen, stumpft mit etwa 30 *ccm* 2 n-Natriumacetatlösung ab und titriert sie schließlich mit eingestellter Kaliumjodidlösung unter Verwendung der Silberjodidelektrode als Indikatorelektrode. Man achte besonders darauf, daß beim Lösen des Sulfidniederschlags die angegebene Menge Salzsäure nicht überschritten wird, da die Chlor-Ionen sonst den Potentialsprung bei der Titration des Quecksilbers zu stark verkleinern.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III auszugsweise wiedergegeben.

[1]) Nach den Versuchen von W. Grundmann.

Tabelle III.

| 0,1 n-KJ-Lösung *ccm* | log Titer | Hg gefunden *g* | Hg enthalten *g* |
|---|---|---|---|
| 21,25 | 99833 | 0,2123 | 0,2118 |
| 21,23 | 99833 | 0,2121 | 0,2118 |
| 10,6 | 99833 | 0,1059 | 0,1059 |
| 42,43 | 99833 | 0,4239 | 0,4236 |

Über die Bestimmung von As, Sb und Sn soll in der nächsten Mitteilung berichtet werden.

**Zusammenfassung.**

1. $Hg^{\cdot\cdot}$ kann als Sulfid aus sulfalkalischer Lösung abgeschieden und von den Metallen As, Sb und Sn getrennt werden, wenn man die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd kocht.

2. Nach dem Auflösen des Quecksilbersulfids in Salpeter-Salzsäure wird das $Hg^{\cdot\cdot}$ durch Titration mit KJ-Lösung potentiometrisch bestimmt.

*Breslau, Chemisches Institut der Universität.*

---

# Neue Indikatoren für argentometrische Titrierungen.

Von

**Eugen Chirnoagă.**

[Eingegangen am 24. Dezember 1934.]

Es ist bekannt, daß K. Fajans in die analytische Praxis eine neue Klasse von Indikatoren eingeführt hat, die von I. M. Kolthoff Adsorptionsindikatoren genannt wurden. Fajans und seine Mitarbeiter[1])[2]) haben in mehreren Arbeiten die Bedingungen, unter denen diese Indikatoren anwendbar sind, sowie den Mechanismus ihrer Wirkungsweise erklärt.

Die Untersuchungen von Kolthoff[3])[4]) haben zur Entdeckung einiger anderer Substanzen geführt, welche nach ihrem Verhalten zur gleichen Kategorie gehören und in der Maßanalyse, besonders bei argentometrischen Titrationen, verwendet werden können.

Die gegenwärtige Arbeit soll zeigen, daß sich den bekannten Adsorptionsindikatoren ein weiterer angliedern läßt, der mit Erfolg bei

[1]) K. Fajans und O. Hassel, Ztschrft. f. Elektrochem. **29**, 495 (1923); vergl. diese Ztschrft. **64**. 351 (1924). — [2]) K. Fajans und H. Wolff, Ztschrft. f. anorg. Chem. **137**, 221 (1924); vergl. diese Ztschrft. **70**, 370, 395 (1927); **71**, 236 (1927); **84**, 227 (1931). — [3]) I. M. Kolthoff und L. H. van Berk, diese Ztschrft. **70**, 369 (1927). — [4]) I. M. Kolthoff, diese Ztschrft. **71**, 235 (1927).

argentometrischen Titrationen verwendet werden kann. Diese Substanz ist das Diphenylcarbazon, das bis heute in der chemischen Analyse zur qualitativen Bestimmung des Quecksilbers verwendet wird[1]).

Für die argentometrischen Titrationen habe ich eine 0,2%ige alkoholische Lösung von Diphenylcarbazon verwendet. Die alkoholische Lösung hat rote Farbe. Wenn man diese Lösung einem neutralen Halogenid hinzufügt und die Titration mit Silbernitrat durchführt, färbt sich das Gemisch hellrosa oder gelblich, je nach der Natur des Halogenids, wobei die Farbenänderung im Äquivalenzpunkte (Ä. P.) sehr rasch vor sich geht.

Man kann die Farbenänderung besser beobachten, wenn man die Bildung des Niederschlages verhindert, indem man das Silberhalogenid in kolloidem Zustand erhält.

**Arbeitsweise.**

Für jede 10 *ccm* der zu titrierenden Lösung, die eine Konzentration von ungefähr 0,1 m haben muß, fügt man 2 *ccm* einer Stärkelösung von 0,4% und 5—8 Tropfen des Indikators (0,2%ige alkoholische Lösung von Diphenylcarbazon) hinzu.

Man läßt 0,1 m-Lösung von Silbernitrat in den Becher fließen, indem man fortwährend gut schüttelt.

Im Ä. P. geht die Farbe von Hellrot bei Chloriden in Violett, bei Bromiden und Jodiden von Gelblich in Grün und bei Rhodaniden von Rosa in Blau über.

Konzentrierte Halogenidlösungen müssen bis zu einer ungefähr zehntelmolaren Konzentration verdünnt werden; die bis zu einer Konzentration von 0,01 m verdünnten Lösungen können direkt mit Genauigkeit titriert werden. Im Falle von sehr verdünnten Lösungen, wie dem Trinkwasser, wird man eine Vergleichslösung von gleicher Indikatorkonzentration, aber ohne Silbernitrat verwenden.

Der Indikator ist umkehrbar, wenn man die Umkehrbarkeit sofort nach der Titrierung kontrolliert. Nach längerer Zeit verändert das Halogenid unter dem Einfluß des Lichtes seine Farbe und geht bei Chloriden und Bromiden in Violettrosa, bei Jodiden in Rotbraun über, während das Rhodanid sich entfärbt. Die Farbenänderung ist dann nicht mehr umkehrbar.

Wie die Indikatoren von Fajans wirkt das Diphenylcarbazon in saurem Mittel nicht mehr als Indikator.

Was den Mechanismus dieses Indikators anbelangt, so ist die Erklärung dieselbe wie für die Adsorptionsindikatoren im allgemeinen, so

[1]) A. Stock und W. Zimmermann, Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 546 (1928) und **42**, 429 (1929); vergl. diese Ztschrft. **77**, 344 (1929); **79**, 62 (1930).

wie sie von Fajans[1]) gegeben und durch spätere Untersuchungen bestätigt wurde.

Anstatt einer Stärkelösung kann man auch eine Lösung von Agar-Agar verwenden; man kann keine Gelatine benutzen, da diese sich mit dem Indikator färbt und der Übergang nicht mehr mit genügend Klarheit beobachtet werden kann.

Wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht, beträgt der Fehler bei den mit Hilfe von Diphenylcarbazon und in den oben gezeigten Bedingungen ausgeführten argentometrischen Titrationen 0,2—0,4%.

Tabelle.

| | Angewendet (*ccm* 0,1 m-Lösung) | Verbraucht (*ccm* 0,1 m-$AgNO_3$-Lösung) | | Angewendet (*ccm* 0,1 m-Lösung) | Verbraucht (*ccm* 0,1 m-$AgNO_3$-Lösung) |
|---|---|---|---|---|---|
| KCl | 5,02 | 5,03 | KJ | 5,02 | 5,03 |
| | 10,04 | 10,07 | | 10,04 | 10,03 |
| | 10,02 | 10,00 | | 10,02 | 10,02 |
| | 19,95 | 19,93 | | 20,00 | 20,02 |
| KBr | 5,02 | 5,04 | $NH_4SCN$ | 4,97 | 4,98 |
| | 10,04 | 10,04 | | 9,94 | 9,95 |
| | 10,02 | 10,00 | | 9,85 | 9,87 |
| | 19,97 | 20,01 | | 19,78 | 19,81 |

Wenn die Lösung sauer ist, so fügt man ihr 1 Tropfen Methylorange zu und neutralisiert mit Natriumbicarbonat bis zur vollen alkalischen Färbung des Methyloranges. Man erhitzt bis zum Kochen, um das Kohlendioxyd aus der Lösung zu vertreiben, gibt den Indikator Diphenylcarbazon und 2 *ccm* Stärkelösung hinzu und titriert mit $AgNO_3$-Lösung.

Enthält die zu titrierende Lösung Carbonate, so geht man in folgender Weise vor:

Man fügt 1 Tropfen Methylorange und verdünnte Schwefelsäure hinzu bis zur Rosafärbung. Man erhitzt bis zum Kochen und kühlt ab. Durch das Erhitzen verschwindet die rosa Farbe, erscheint aber nach dem Abkühlen wieder. Man neutralisiert den Säureüberschuß mit Natriumbicarbonatlösung bis zur vollen alkalischen Färbung des Methyloranges und titriert wie oben. Wenn man während der Titrierung beobachtet, daß das Gemisch sich an der Stelle, wo der $AgNO_3$-Tropfen einfällt, nicht sofort färbt, so fügt man noch 1 Tropfen Bicarbonatlösung hinzu und setzt die Titrierung fort.

Die Neutralisierung der sauren oder angesäuerten Lösung kann nicht mit Ammoniak erfolgen.

[1]) K. Fajans und O. Hassel, a. a. O.

Sulfate und Nitrate verhindern die Titrierung nicht.

In Gegenwart von Acetaten wirkt der Indikator nicht.

Mit Hilfe dieses Indikators kann man außer den Halogeniden der Alkalimetalle auch die von Ca, Sr, Ba, Mg, $NH_4$ usw. mit zufriedenstellenden Resultaten titrieren.

Man kann auch ein Gemisch von Chloriden und Bromiden oder von Bromiden und Jodiden gut titrieren, man kann aber kein Halogenidgemisch, das mehr als 5—10% Jodide enthält, titrieren.

In diesem Fall fällt das Silberjodid aus, bevor der Endpunkt der Titrierung erreicht ist, und adsorbiert den ganzen Indikator, indem es sich grün färbt, so daß im Ä. P. keine Farbänderung in der Farbe des Gemisches eintritt.

Diese Erscheinung ist der Tatsache zuzuschreiben, daß das Jodid gegenüber dem Indikator ein viel größeres Adsorptionsvermögen hat als das Chlorid.

Das Diphenylcarbazon hat gegenüber dem Eosin und dem Fluorescein den Vorteil, daß der Farbenübergang von Hellrosa oder Schwachgelb zu Violett, Grün oder Blau ist, mit einem viel betonteren Kontrast und folglich leichter zu beobachten, als der Übergang von Weiß oder Gelb zu Rosa, wie es bei den Indikatoren von Fajans der Fall ist.

## II.

Ein anderer Indikator, der sich nach seiner Arbeitsweise zwischen das Chromat der Methode von Mohr und die Adsorptionsindikatoren stellt, ist das Ferro-Ferricyanid. Um als Indikator verwendet werden zu können, muß die Ferro-Ferricyanidlösung unter besonderen Bedingungen hergestellt werden.

### Herstellung des Indikators.

a) Man bereitet eine frische Kalium-Ferricyanidlösung, die 2,195 *g* je Liter Lösung enthält;

b) Man bereitet eine frische Lösung von $FeSO_4 . 7 H_2O$, die 2,78 *g* je Liter enthält.

Diese Konzentrationen befinden sich in dem stöchiometrischen Verhältnis, in welchem diese zwei Substanzen reagieren.

c) Man gibt in einen Kolben 500 *ccm* destilliertes Wasser und 30 *ccm* der Ferrosulfatlösung und fügt unter Umschütteln 40 *ccm* der Ferricyanidlösung hinzu, d. h. für je 100 *ccm* Wasser je 6 *ccm* Ferrosulfatlösung und je 8 *ccm* Ferricyanidlösung. Man hat also einen Überschuß von Ferricyanid zugesetzt.

Man erhält auf diese Weise eine Ferro-Ferricyanidlösung, die intensiv blau gefärbt ist und, im Dunkeln aufbewahrt, unbegrenzt lange haltbar ist. Im Licht wird sie mit der Zeit grün und scheidet einen Niederschlag aus.

Nimmt man z. B. 5 *ccm* der so hergestellten Ferro-Ferricyanidlösung und fügt ihr 3—5 Tropfen m-Natriumacetatlösung und 1 Tropfen 0,1 m-$AgNO_3$-Lösung zu, so beobachtet man die Bildung eines blauflockigen Niederschlages, der farblos wird, wenn man noch 1 Tropfen Silbernitratlösung hinzufügt.

Das Ferro-Ferricyanid reagiert mit Silbernitrat auch ohne Natriumacetat, aber viel schwerer; um 5 *ccm* zu entfärben, benötigt man 6 bis 8 Tropfen Silbernitratlösung.

**Arbeitsweise bei Verwendung der Ferro-Ferricyanidlösung als Indikator.**

Für jede 10 *ccm* 0,1 m-Chloridlösung fügt man 1—2 *ccm* der Indikatorlösung und 3—5 Tropfen m-Natriumacetatlösung hinzu. Die Lösung färbt sich blau. Darauf gibt man das Silbernitrat zu. Das Silberchlorid bleibt in kolloidem Zustand und behält seine bläuliche Farbe bis gegen das Ende der Titration und fällt dann aus. Der Niederschlag ist schwach, aber deutlich blau gefärbt. Im Ä. P. entfärbt er sich rasch und wird weiß.

Im Fall der Bromide und Jodide färbt sich der Niederschlag grün und wird im Ä. P. gelb.

Bei Rhodaniden erfolgt der Übergang von Blau zu Grau.

Man kann die Farbenänderung besser beobachten, wenn man den Niederschlag über einem weißen Grund betrachtet. Deswegen stellt man den Becher auf ein weißes Blatt Papier. Man kann den Ä. P. mit größerer Genauigkeit bestimmen, wenn man nach einer ersten Titrierung, bei der man den Indikator zu Anfang zugefügt hatte, die Operation wiederholt, wobei man aber die Silbernitratlösung in die zu titrierende Lösung ohne den Indikator, bis zu 0,5—1,0 *ccm* vor dem Ä. P., einführt und erst dann den Indikator und das Natriumacetat hinzufügt.

**Der Mechanismus des Indikators.**

Das Ferro-Ferricyanid reagiert mit dem Silbernitrat nach der Gleichung:

$$1.\ Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6\ AgNO_3 = 2\ Ag_3Fe(CN)_6 + 3\ Fe(NO_3)_2.$$

Das Ferronitrat, das aus der Reaktion hervorging, hydrolysiert:

$$2.\ Fe(NO_3)_2 + 2\ H_2O = Fe(OH)_2 + 2\ HNO_3;$$

das so gebildete Ferrohydroxyd wird durch den Sauerstoff der Luft oxydiert, so daß in der Tat neben dem Silber-Ferricyanid auch Ferrihydroxyd ausfällt.

Das Natriumacetat, das man neben dem Indikator zufügt, dient zur Neutralisierung der durch die Hydrolyse des bei der Herstellung des Indikators verwendeten Ferrosulfates entstandenen Säure sowie der aus der 2. Reaktion hervorgegangenen. Bei Abwesenheit von Acetat wird die Geschwindigkeit der Reaktion 1. sehr verzögert und geht überhaupt nur in Gegenwart eines Überschusses von Silbernitrat vor sich. Es ist wahrscheinlich, daß die Wasserstoff-Ionen von den kolloiden

Teilchen des Indikators adsorbiert werden und eine elektrostatische Rückstoßwirkung gegenüber den Silber-Ionen ausüben.

Wie oben angegeben, muß man bei der Herstellung des Indikators das Ferricyanid im Überschuß gegenüber dem Ferrosulfat verwenden. Zwei Gründe rechtfertigen diese Notwendigkeit: erstens muß man die Stabilität der Ferro-Ferricyanidlösung sichern. Eine Lösung, die nach genauen stöchiometrischen Verhältnissen hergestellt wird, ist nicht beständig und koaguliert nach einer verhältnismäßig kurzen Zeit. Wenn sie im Überschuß vorhanden sind, werden die $Fe(CN)_6'''$-Ionen energisch von den Ferro-Ferricyanidteilchen adsorbiert, die auf diese Weise eine negative elektrische Ladung erhalten, und die Lösung wird beständig.

Das zweite Motiv ist die Möglichkeit, das Ferro-Ferricyanid als Indikator zu verwenden. Wenn wir in der Tat einer Chloridlösung eine gewisse Menge von in stöchiometrischen Verhältnissen hergestelltem Ferro-Ferricyanid beifügen, so beobachtet man bei der Titration mit $AgNO_3$-Lösung, daß die Farbe lange vor dem Ä. P. verschwindet; eine solche Lösung erfüllt folglich nicht die Bedingungen eines Indikators.

Wenn man hingegen als Indikator eine Ferro-Ferricyanidlösung verwendet, welche einen Überschuß an $Fe(CN)_6'''$-Ionen enthält, so entfärbt sich die Chloridlösung nicht, sondern es fällt gegen das Ende der Titrierung ein infolge der Adsorption des Indikators blau gefärbter Niederschlag aus. Die Entfärbung tritt nur in dem Ä. P. oder sofort darauf ein.

Die Erklärung ist folgende: die Ferro-Ferricyanidteilchen, welche an ihrer Oberfläche $Fe(CN)_6'''$-Ionen absorbiert haben, sind von einem starken elektronegativen Felde umgeben, welches ihre Adsorption durch die Silberhalogenidteilchen, die selbst durch Adsorption von Halogenid-Ionen negativ geladen sind, so lange verhindert, als diese sich in großem Überschuß in der Lösung befinden. Nur in der Nähe des Ä. P., wenn die Halogenid-Ionen fast vollständig durch die Bildung von unlöslichem Silberhalogenid aus der Lösung verschwunden sind, und wenn dieses gefällt wird, kann der Indikator von dem Niederschlag adsorbiert werden, welchem er die Farbe verleiht. Wenn alles Halogenid in Silbersalz übergegangen ist, tritt auch das Ferro-Ferricyanid mit dem Silbernitrat in Reaktion, indem sich fast weißes Silber-Ferricyanid bildet.

Wenn aber der Indikator ohne Überschuß an $Fe(CN)_6'''$-Ionen hergestellt ist, dann wird er wahrscheinlich mit größerer Leichtigkeit vom Silberhalogenid sogar während der Titration adsorbiert, wobei seine Farbe von dem nachher gebildeten Silberhalogenid verdeckt wird, das sich auf die anfangs gebildeten Teilchen niederschlägt, deren Volumen gegen das Ende der Titrierung wächst.

Es folgt daraus, daß die Entfärbung des Niederschlages der Reaktion zwischen dem Indikator und dem Silbernitrat zuzuschreiben ist; dies

bedeutet aber, daß der Indikator selbst Ag-Ionen verbraucht, aber in so geringer Menge, daß sie vernachlässigt werden kann. In jedem Falle kann aber der aus dieser Ursache entstandene Fehler berechnet werden.

Da man die Konzentrationen der Ferrosulfat- und Kalium-Ferricyanidlösungen, die zur Herstellung des Indikators verwendet wurden, kennt, sowie auch die angewendeten Mengen dieser Lösungen, wie oben angegeben, so findet man durch eine einfache Rechnung, daß 1 *ccm* Indikatorlösung $1{,}04 \cdot 10^{-4}$ *g* Ferro-Ferricyanid enthält, dem $1{,}79 \cdot 10^{-4}$ *g* Silbernitrat entsprechen. Wenn man zur Titrierung, wie es stets der Fall ist, 0,1 m-Silbernitratlösung verwendet, so entsprechen 1 *ccm* 0,1 m-Silbernitratlösung 95 *ccm* Indikatorlösung oder auch 1 Tropfen Silbernitratlösung 5 *ccm* des Indikators.

1 *ccm* Indikatorlösung, so viel als zur Titrierung von 10 *ccm* 10 m-Halogenidlösung notwendig ist, entspricht $^1/_5$ Tropfen Silbernitratlösung, weniger also als der gewöhnliche Tropfenfehler.

Wenn wir annehmen, daß man bei der Titration mehr als 1 *ccm* des Indikators hinzufügt, kennt man auf diese Weise den entstandenen Fehler und kann ihm Rechnung tragen.

Anstatt der Ferro-Ferricyanidlösung können wir auch eine Ferri-Ferrocyanidlösung verwenden. Man stößt aber auf die Schwierigkeit der Herstellung einer beständigen Ferri-Ferrocyanidlösung. In der zur Herstellung notwendigen Ferrisulfatlösung ist die Hydrolyse viel weiter fortgeschritten und infolge des Säuregehaltes fällt das gebildete Ferri-Ferrocyanid in kurzer Zeit aus, sogar in Gegenwart eines Überschusses von Ferrocyanid.

### Titrierungsfehler.

Mit Hilfe dieses Indikators kann man die Titrierung des Chlorides mit einem Fehler von 0,2—0,4% durchführen.

Bei der Titrierung von Bromiden kann der Umschlag nur schwierig beobachtet werden. Durch die Einführung des Indikators wird das Gemisch grünlich und im Ä. P. geht die Farbenänderung von Grün zu Gelb vor sich; da sich aber das Silberbromid unter dem Einfluß des Lichtes rasch färbt, indem es grünlich wird, kann der Titrationsfehler bis zu 0,5—1,0% steigen. Aus demselben Grunde kann man den Niederschlag einer vorhergehenden Titrierung nicht als Vergleichsmittel aufbewahren.

Die Titrierung der Jodide kann hingegen in zufriedenstellender Weise mit demselben Fehler wie für die Chloride durchgeführt werden. In diesem Falle kann man sich zum Vergleich des Niederschlags einer vorhergehenden Titrierung bedienen.

Dasselbe kann auch von den Rhodaniden gesagt werden, für welche der Übergang von Bläulich zu Grau, nicht zu Weiß geschieht.

Wenn die zu titrierende Lösung sauer ist, fügt man 1 Tropfen Methylorange zu und neutralisiert mit Bicarbonat bis zur alkalischen Färbung des Indikators. Man erhitzt bis zum Kochen, kühlt ab und fügt Ferro-Ferricyanid ohne Acetat zu und titriert. Man kann die Neutralisierung nicht mit Natriumacetat durchführen, da sich in diesem Fall das Ferro-Ferricyanid nicht im Ä. P. entfärbt, sondern nur in Gegenwart eines Überschusses von Silbernitrat.

Sind Carbonate vorhanden, so werden diese zuerst mit Schwefelsäure zerstört, worauf der Säureüberschuß, wie oben, neutralisiert wird.

Die Sulfate und Nitrate verhindern die Wirkung des Indikators nicht, der auch zur Titrierung aller farblosen Halogenide verwendet werden kann. Mit der Ferro-Ferricyanidlösung als Indikator kann man Halogenidgemische in allen Verhältnissen titrieren.

*Bukarest, Laboratorium für analytische Chemie der Technischen Hochschule.*

---

# Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

## I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

**L. Fresenius. R. Fresenius. A. Schleicher.**

**Literatur.** Ernst Zimmer, Umsturz im Weltbild der Physik. Verlag Knorr & Hirth G. m. b. H., München 1934. Preis geb. RM. 5.70.

Dies durch ein Geleitwort von M. Planck empfohlene Buch sucht eine Einführung in die heutige Physik dadurch zu erreichen, daß in verhältnismäßig breiter, auf mathematische Darlegungen nach Möglichkeit verzichtender Darstellung der Stoff auch dem naturwissenschaftlich wenig vorgebildeten Leser mundgerecht gemacht wird. Wenn der Verfasser sich dabei oft auch einer beinahe als dichterisch zu bezeichnenden Darstellungsweise bedient, so steckt doch hinter jedem Satz eine strenge und kritische Überlegung. Wer daher dieses Buch aufmerksam durchliest, wird verhältnismäßig mühelos eine durchaus präzise Vorstellung vom Wesen und den Grundlagen der heutigen Physik mitnehmen.

Menger, Thirring, Mark, Scheminzky, Hahn, Alte Probleme — Neue Lösungen in den exakten Wissenschaften. Fünf Wiener Vorträge. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig 1934. Preis geh. RM. 3.60.

In ebenfalls allgemein verständlicher, aber doch wesentlich strengerer Art wird im vorliegenden Bändchen eine Reihe physikalisch-mathematischer Probleme behandelt. Für den Chemiker ist der Beitrag von H. Mark „Kann man Elemente verwandeln und komplizierte Naturstoffe herstellen?“ von besonderem Interesse. Aber auch die anderen Beiträge „Kann man in den Weltraum fliegen?“ von H. Thirring, „Kann Leben künstlich erzeugt werden?“ von F. Scheminzky, „Gibt

es Unendliches?" von H. Hahn, „Ist die Quadratur des Kreises lösbar?" von K. Menger, enthalten außerordentlich viel Anregendes. Der Aufsatz von Thirring kann geradezu als Vorbild dafür angesehen werden, wie man phantastische Gedanken an Hand einfacher physikalischer Überlegungen auf ihre Durchführbarkeit, bezw. in diesem Fall Undurchführbarkeit prüfen kann.

Albrecht Schmidt, Die industrielle Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild und Erinnerungen an ihren Aufbau. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Leipzig 1934. Preis brosch. RM. 10.—.

In diesem aus Vorlesungen an der Frankfurter Universität hervorgegangenen Buch gibt der Verfasser, der lange in führender Stellung in der chemischen Industrie tätig war, im Hauptteil auf rund 600 Seiten einen ausgezeichneten Überblick über die einzelnen chemischen Industriezweige in ihrer weltwirtschaftlichen und technischen Bedeutung. Vorausgeschickt ist ein Überblick über die Entwicklung der chemischen Industrie. Den Schlußabschnitt bildet ein Kapitel über das chemisch-industrielle Erfinden. Diese beiden durchaus persönlich gehaltenen Abschnitte geben dem Werk einen besonderen Reiz und werden wesentlich dazu beitragen, das dem Verfasser vorschwebende Ziel zu erreichen. Er hat sein Buch nämlich gerade dem jungen Chemiker zuliebe geschrieben, um diesem eine klare Vorstellung von der Bedeutung der Chemie, insbesondere der chemischen Industrie für die Jetztzeit zu geben und ihm zugleich zu zeigen, wie der einzelne, je nach seinen Gaben und Interessen mit Fleiß, Energie und Optimismus zu einer erfolgreichen Betätigung gelangen kann. Machen diese Darstellungen das Buch besonders reizvoll, so bieten die Ausführungen über die chemische Industrie mit ihrem reichen Zahlenmaterial und den vielen sorgfältig durchdachten Tabellen eine Fülle von sonst schwer zugänglichem Material.

I. Koppel, Chemiker-Kalender 1935. Teil I und Teil II/III. Verlag von Julius Springer 1935. Preis geb. RM. 20.—.

Der Chemiker-Kalender für das Jahr 1935 ist wieder in der gewohnten Ausstattung erschienen. Im zweiten Band sind die Abschnitte: Organische Reagenzien in der quantitativen Analyse anorganischer Stoffe, Färberei, Textilveredelung, Aufbau der Materie, Löslichkeit, Atom- und Molekulargewicht, Kolloidchemie, sowie Statistisches über Beruf und Berufsaussichten der Chemiker neu bearbeitet. Ganz neu aufgenommen sind die Abschnitte: Umwandlungen, Polymorphie, Krystallstrukturen, chemische Analyse mit Röntgenstrahlen, keramische Erzeugnisse für besondere Beanspruchungen, chemische Industrie Rußlands. Der Chemikerkalender bringt also auch in diesem Jahr mancherlei Neues und wahrt dadurch seine Stellung als unentbehrliches erstes Orientierungsmittel.

Hans Fromherz und Alexander King, Englische und deutsche chemische Fachausdrücke. Verlag von Max Weg, Leipzig 1934. Preis geb. RM. 9.40.

Die Bearbeitung technischer Wörterbücher hat stets den Nachteil, daß

es für den mit der Fremdsprache nicht völlig Vertrauten doch schwer ist, aus den einzelnen Wortübersetzungen die Sätze so zu bilden, daß sie dem Geist der Femdsprache wirklich entsprechen. Dieser Schwierigkeit suchen die Verfasser des vorliegenden Buches dadurch abzuhelfen, daß sie einen kurzen Leitfaden der Chemie verfaßt haben, in dem stets dem englischen Text der deutsche Seite für Seite gegenübergestellt ist. Man findet dadurch nicht nur die Wortübersetzungen, sondern hat gleich ein lebendiges Bild davon, wie die deutsche Darstellung im Englischen aussehen muß.

Wilhelm Biltz, Raumchemie der festen Stoffe. Verlag von Leopold Voss, Leipzig 1934. Preis geb. RM. 24.—.

Seit Jahren hat sich W. Biltz mit seinen Mitarbeitern mit dem Molekular- und Atomvolumen beschäftigt und gezeigt, welche Schlüsse von allgemein chemischer Bedeutung aus diesen Größen und ihrer Veränderung zu ziehen sind. Die erhaltenen Ergebnisse sind in zahlreichen Abhandlungen niedergelegt. Das vorliegende Buch stellt gewissermaßen auch eine große Abhandlung dar. Es bringt eine Fülle einzelner Messungsergebnisse und wird sicherlich wesentlich dazu beitragen, daß in Zukunft einmal unsere Vorstellungen über die räumliche Anordnung der Atome und Moleküle zu einem tieferen Verständnis des Verhaltens im besonderen der anorganischen Körper führen.

Rudolf Sewig, Objektive Photometrie. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis geb. RM. 19.—.

Auf den verschiedensten Arbeitsgebieten des Chemikers ist das Bedürfnis nach raschen und einfachen objektiven photometrischen Messungen groß. Das gilt besonders für die Auswertung von Spektren und für die Colorimetrie. Für beide Zwecke werden zur Zeit bereits verschiedene preiswerte und zuverlässige Instrumente hergestellt. Mancherlei Fortschritte sind aber noch zu erwarten und auch notwendig. Unter diesen Umständen ist das Erscheinen des vorliegenden Buches besonders zu begrüßen. Es bringt aus der Feder eines auf dem Gebiet der Photometrie führenden Forschers eine verläßliche Übersicht über alle in Betracht kommenden Apparate und Methoden und erleichtert dadurch die Auswahl oder die Verbesserung einer bestimmten Methode wesentlich.

Heinrich Schwarz, Die Mikrogasanalyse und ihre Anwendung. Verlag von Emil Haim & Co., Leipzig 1935. Preis geb. RM. 22.80.

Während in den letzten Jahrzehnten von rein chemischer Seite kaum grundlegende Änderungen der gasanalytischen Methodik vorgenommen sind, hat die Gasanalyse in der Hand der Physiologen eine fast erstaunliche Entwicklung erfahren. Die Fortschritte liegen in zwei Richtungen, einerseits in der Ausbildung der bekannten Verfahren zu Mikromethoden, andererseits in der Entwicklung manometrischer Methoden. Alle diese Verfahren werden von H. Schwarz sorgfältig und zuverlässig beschrieben, so daß auch der analytische Chemiker reiche Anregung und mancherlei praktischen Nutzen von dieser Darstellung haben kann.

E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lfg. 433. Max Haitinger, Die Methoden der Fluorescenzmikroskopie. — Marie Wreschner, Elektrocapillarität. Verlag von Urban und Schwarzenberg, Berlin 1934. Preis RM. 5.60.

Die Fluorescenzmikroskopie stellt eine Art Übertragung des Arbeitens mit der Quarzlampe auf die mikroskopischen Untersuchungen dar. M. Haitinger hat sich mit diesem Gebiet sehr eingehend beschäftigt und eine Fülle neuer Arbeitsverfahren ersonnen, die im ersten Abschnitt der vorliegenden Lieferung behandelt werden. Im zweiten Abschnitt beschreibt Marie Wreschner die Erscheinungen der Elektrocapillartität und die verschiedenen sich darauf gründenden Meßmethoden.

F. Kirchner, Elementumwandlung durch schnelle Wasserstoffkerne. — R. Frerichs, Das Wasserstoffisotop. Sonderdrucke aus Band 13 der „Naturwissenschaften". Verlag von Julius Springer, Berlin 1934. Preis des ganzen Bandes geb. RM. 29.40.

Aus dem neuesten Bande der Ergebnisse der „Naturwissenschaften" liegen uns die oben genannten Sonderabdrücke vor. In beiden Aufsätzen findet sich eine straff zusammengefaßte und klare Darstellung der jeweils behandelten Gebiete, die die Entwicklung der Forschung bis Anfang 1934 wiedergibt. Trotz der sprunghaften Fortschritte und der Fülle von inzwischen neu erschienenen Arbeiten haben beide Darstellungen einen gewissen Dauerwert, weil sie die physikalischen Grundlagen klar hervorheben und so auch eine Orientierung in den neu hinzukommenden Arbeiten erleichtern.

Hugo Kauffmann, Allgemeine und physikalische Chemie. I. Teil. 5. Aufl. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Leipzig 1934. Preis geb. RM. 1.62.

Auf das Erscheinen der 5. Auflage dieses zur Einführung und zu Repetitionen viel benutzten kleinen Buches der Sammlung Göschen sei nur kurz hingewiesen. Einer weiteren Empfehlung bedarf es nicht mehr.

R. Dittler, G. Joos, E. Korschelt, G. Linck, F. Oltmanns, K. Schaum, Handwörterbuch der Naturwissenschaften. 2. Auflage. 5. u. 10. Band. Verlag von Gustav Fischer, Jena 1934, bezw. 1935. Preis geb. RM. 67.—, bezw. RM. 61.—.

Mit dem Erscheinen des 5. und 10. Bandes ist die Neuauflage des Handwörterbuches der Naturwissenschaften zum Abschluß gekommen. Nachdem inzwischen auch ein besonderer Registerband erschienen ist, steht das ganze, außerordentlich reichhaltige Material zur bequemen Benutzung zur Verfügung. Der Verlag und die einzelnen Bearbeiter verdienen den wärmsten Dank aller an den Naturwissenschaften als Gesamtheit Interessierten für die rasche und sachgemäße Bearbeitung der neuen Auflage. Wir sehen davon ab, auf die verschiedenen Kapitel der beiden neuen Bände im einzelnen einzugehen und sprechen nur die Hoffnung aus, daß die große geleistete Arbeit auch entsprechend ausgenutzt wird. Wie schon früher an dieser Stelle ausgesprochen wurde, liegt der Wert des Buches weniger darin, daß es dem Forscher auf seinem eigenen

Arbeitsgebiet Neues bringt, als darin, daß es ihm eine Vorstellung von der Entwicklung der Nachbargebiete und damit neue Anregungen bietet.

L. Fresenius.

H. Staudinger, Tabellen zu den Vorlesungen über allgemeine und anorganische Chemie. 2. Auflage, Verlag von G. Braun, Karlsruhe 1935. Preis geb. RM. 5.40.

Von den Tabellen, deren erste Auflage an dieser Stelle[1]) besprochen worden ist, liegt eine unter Mitwirkung von G. Rienäcker bearbeitete neue Auflage vor, die eine wesentliche Erweiterung erfahren hat und überall auf den neuesten Stand gebracht worden ist. Ursprünglich im Interesse der Studierenden geschrieben, denen sie das Nachschreiben während der Vorlesung ersparen sollten, leisten die Tabellen heute auch manchem längst im Beruf stehenden Chemiker und manchem Chemiedozenten gute Dienste. Ein gutes Sachregister erleichtert den Gebrauch der Tabellen wesentlich, die einer besonderen Empfehlung nicht mehr bedürfen.

R. Fresenius.

**Röntgenspektrographie.** Quantitative Spektralanalyse. Eines der wichtigsten Arbeitsgebiete für die Spektralanalyse ist ohne Zweifel die Untersuchungen der Mineralien und der Verfolg geochemischer Fragen. Hier ist mit Erfolg insbesonders die röntgenspektroskopische Methode angewendet worden.

Es ist nicht möglich, im Rahmen eines kurzen Berichtes auf die Entwicklung dieses Gebietes einzugehen, doch sei auf die Referate von P. Günther[2]) verwiesen. Da die Vorgänge, welche zu den Röntgenspektren führen, einerseits so kernfern sind, daß die Unterschiede der Isotopen nicht berührt werden, anderseits aber auch nicht nur an den äußeren Atomschalen verlaufen, so sind diese Spektren geradezu berufen, über das Vorhandensein verschiedener Elemente Auskunft zu geben. Da also, wo nicht die Frage nach der Art der Verbindung mehrerer Elemente und ihrer Wertigkeit, also der Konstitution, gestellt wird, ist die Röntgenspektroskopie am Platz. Daher auch ihre Brauchbarkeit für mineralogische und geochemische Probleme. Darüber hinaus aber gibt sie ein positives Kriterium für das chemische Element im Gegensatz zu dem negativen Merkmal der klassischen Elementdefinition von R. Boyle, der erst dann ein Element als solches anerkennen konnte, wenn erwiesen war, daß es nicht in weitere zerlegt werden konnte. Diese Unsicherheit hat bisher mehr oder weniger fühlbar auf allen qualitativen Analysen gelastet, und so hat allen Analysengängen, obwohl sie zu einem Schema fast erstarrt waren, doch der Abschluß gefehlt. Mit der Röntgenspektroskopie hat somit die Erforschung des periodischen Systems der Elemente einen fast definitiven Abschluß gefunden, und es ist diejenige der Isotopie an ihre Stelle getreten. Endlich aber ist der Vorgang der Röntgenstrahlenemission so umfassend, daß er zwar nicht alle, aber doch den größten Teil der Elemente einschließt und damit eine weitgehende

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 390 (1927) — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **37**, 355 (1924); **40**, 1271 (1927).

Sicherheit der analytischen Aussage — insbesondere auch für geringe Mengen — gewährt. Elemente mit einer geringeren Kernladungszahl als 11 (Na) werden nicht erfaßt, dafür aber kommen chemisch ähnliche, wie die seltenen Erden, die Platinmetalle, scharf zur Trennung. Der Röntgenspektrograph erfaßt dasjenige Intervall der Wellenlängen, in welchem die spektrale Struktur noch einfach ist. Diese wird im sichtbaren Gebiet so kompliziert, daß ihre Auswertung schwierig wird. Daher tritt die Bedeutung der Funkenspektren der seltenen Erden, wie sie C. Auer v. Welsbach[1]) studiert hat, hinter der der Röntgenspektren zurück.

Die Analyse erfolgt durch Beobachtung der K-, L- oder M-Serie im Bereich von 600—7000 Å-Einheiten ($10^{-11}$ *cm*) mit Hilfe der Gitter von Kalkspat oder Steinsalz und Gips, deren Gitterkonstanten etwa 3000—7000 Å-Einheiten umfassen.

Die quantitative Bestimmung fußt nach D. Coster auf der Tatsache daß Intensitätsgleichheit der Linien von Elementen, welche im periodischen System benachbart sind, auf gleicher Konzentration beruht. Man setzt also so lange ein dem zu bestimmenden benachbartes Element zu bis diese Gleichheit erreicht oder eingegabelt ist. Den exakten Beziehungen zwischen Schwärzung und Atomkonzentration ist H. Stintzing[2]) nachgegangen. Die neueren Arbeiten des Genannten ermöglichen es, Materialien von verschiedener Verdampfungsgeschwindigkeit der Bestrahlung wieder oder auch nur vorübergehend zu entziehen[3]), so daß eine Änderung der Zusammensetzung und damit des Analysenergebnisses vermieden wird, und es auch nicht nötig wird, den Analysenstoff zu zerkleinern, zu wägen und mit den Vergleichsstoffen zu vermengen[4]).

Man unterscheidet Apparate mit feststehendem und solche mit drehbarem Krystall. Zu ersteren gehört auch der Vakuumspektrograph von M. Siegbahn und E. Friman[5]), der von P. Günther und I. Stranski[6]) verbessert wurde.

Anfänglich ist das Absorptionsvermögen der Röntgenstrahlen von R. Glocker und W. Frohnmayer[7]) verwendet worden; es tritt beim Passieren von kontinuierlichem Röntgenlicht durch selektive Absorption ein Schwärzungssprung auf, der für die betreffende Atomart charakteristisch ist. Da die Größe dieses Effektes eindeutig mit der Menge der Atome verknüpft ist, ergibt sich daraus auch die quantitativ-analytische Beziehung. Es lassen sich folgende Mengen (*mg*) je *qcm* noch eben deutlich erkennen 0,7 Mo, 1,1 Ag, 1,5 Sn, 1,6 Sb, 2,1 Ba, 2,2 Ce, 6,3 W, 9,0 Pb und 16 Th.

Im Emissionsverfahren konnten später U. Dehlinger, R. Glocker und E. Kaupp[8]) durch Anwendung höherer Spannungen die härteren

[1]) Monatsh. f. Chem. **43**, 387 (1923); Ann. der Phys. [4] **71**, 7 (1923); vergl. diese Ztschrft. **64**, 399 (1924). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. **108**, 51 (1924). — [3]) D.R.P. 529013; durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 97 (1931). — [4]) D.R.P. 522966; durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1887 (1931). — [5]) Physik. Ztschrft. **17**, 176 (1916); vergl. diese Ztschrft. **58**, 355 (1919). — [6]) Ztschrft. f. physik. Chem. **106**, 433 (1923); vergl. diese Ztschrft. **94**, 346 (1933). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **94**, 346 (1933). — [8]) Naturwissenschaften **14**, 772 (1926).

Strahlen der K-Serie zur Anwendung bringen und damit auch die schwereren Elemente einbeziehen. Da man fernerhin auch die von der Antikathode ausgesandten Strahlen getrennt zur Messung bringen kann, ist die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung besser geworden. So haben G. v. Hevesy und J. Böhm[1]) die quantitative Bestimmung von Tantal mit feststehendem Krystall durchgeführt, dazu aber nur einander nahe benachbarte Linien verwendet. Der Spektrograph von Hevesy hat 16,2 *cm* Radius und eine Dispersion von 5,5 *m* für 100 Å-Einheiten. U. Dehlinger und Mitarbeiter verwenden einen Seemann-Spektrograph, bei welchem das ganze System Krystall-Spalt-Film geschwenkt werden kann.

Die photographische Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen ist bekannt (Arbeiten von R. Glocker und W. Traub[2]), A. J. H. Busé[3]) und A. Bouwers[4]); die photometrischen Verfahren sind von J. Eggert und W. Noddack sowie von H. Stintzing bearbeitet worden.

Die Möglichkeit der quantitativen Emissionsspektroskopie beruht auf der Proportionalität zwischen Atomkonzentration auf der Antikathode und den Intensitäten der Hauptlinien. Wenn man diese Proportionalität auch im allgemeinen von vorneherein nicht übersieht, so ist dies schon darin begründet, daß zwei Atomarten grundsätzlich niemals unter gleichen Erregungsbedingungen stehen. Maßgebend ist der Überschuß der Betriebsspannung über die zur Erregung erforderliche Mindestspannung und wichtig ist, daß das Reflexionsvermögen des Krystalls für zwei Strahlen gleich und die Empfindlichkeit der Platte gleich ist. Je näher benachbart die emittierten Frequenzen sind und je höher der Absolutbetrag der Betriebsspannung der Röhre ist, um so besser wird diesen Bedingungen entsprochen. Spannungen über 40 bis 50 Kilovolt bereiten manchmal praktische Schwierigkeiten und haben wieder andere Nachteile (härtere Strahlen und Reflexion in höheren Ordnungen).

Fehler in der Intensitätsbeurteilung können weiterhin durch selektive Absorption entstehen, wie dies ja auch für die Emission optischer Strahlen möglich ist. So konnten P. Günther und I. N. Stranski[5]) bei einer Kobalt-Nickellegierung mit gleichem Gehalt an Co und Ni wohl Intensitätsgleichheit der $K_\alpha$-Linien, aber Verschiedenheit der $K_\beta$-Linien beobachten, auf Grund welcher der prozentuale Gehalt von 50 auf 43,5 sank. Bettet man nun die zu untersuchende Substanz in eine andere mit wesentlich anderem Emissions- und Absorptionsvermögen ein[6]), so kann der Fehler vermieden werden.

Sorgt man endlich dafür, daß chemisch ähnliche Atomarten auch in chemisch ähnlicher Bindung vorliegen, so lassen sich orientierende quantitative Schlüsse ziehen. In dieser Weise waren die Serienanalysen der seltenen Erden V. M. Goldschmidts[7]) — im Rahmen seiner allge-

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **164**, 69 (1927). — [2]) Physik. Ztschrft. **22**, 345 (1921). — [3]) Physica **2**, 84 (1922). — [4]) Ztschrft. f. Phys. **14**, 374 (1923). — [5]) Ztschrft. f. physik. Chem. **118**, 257 (1925). — [6]) H. Stintzing, a. a. O. u. Ztschrft. f. physik. Chem. **107**, 154 (1923). — [7]) V. M. Goldschmidt und L. Thomassen, Vidensk. Skrifter I. Math. Naturw. Kl. 5, 1 (1924).

meinen geochemischen Untersuchungen — durchführbar. Genaue quantitativ-analytische Bestimmungen aber sind begrenzt durch die Abhängigkeit der Intensität von der chemischen Bindung der strahlenden Atomart. Die Begründer des Verfahrens W. Coster und G. v. Hevesy[1]) haben bereits darauf verwiesen, da sie sich bei der Bestimmung des Hafniums durch den ersteren bemerkbar machte. Es war für den Vergleich notwendig, daß beide als IV-Oxyde ($HfO_2$ und $TaO_2$) vorlagen und nicht etwa letzteres als $Ta_2O_5$. Durch Zusatz bekannter und wechselnder Mengen von $TaO_2$ zu einem hafniumhaltigen Zirkonpräparat bis zur Intensitätsgleichheit benachbarter $L_\alpha$-Linien konnte der Hafniumgehalt ermittelt werden. Ein ähnliches Verfahren hatte auch H. Stintzing[2]) vorgeschlagen. Die quantitative Analyse erfordert die vorhergehende rein empirische Festlegung der Konzentrationsverhältnisse der zu bestimmenden und der in wechselnden Mengen zugesetzten Substanz. So haben G. v. Hevesy und V. Thal Jantzen unter Mitarbeit von J. Nishina[3]) die Hafniumbestimmung neu bearbeitet und neuerdings v. Hevesy und Böhm[4]) die des Tantals. Das Verfahren ähnelt in verschiedenem dem hier bereits geschilderten der optischen Spektralanalyse, man wählt von dem zu bestimmenden Element eine der stärksten Linien und zieht zum Vergleich eine schwächere des zuzusetzenden heran, muß also verhältnismäßig viel davon verwenden. Das ganze Gemisch läuft dann auf das System Grund- und Zusatzsubstanz heraus, auf welches W. Gerlach seine Methode der homologen Linienpaare anwendet und auf welches auch im optischen Gebiet der Strahlungen die quantitative Bestimmung aufgebaut ist. Ferner müssen natürlich auch hier die Linien nahe beieinander liegen, so liegen Erbium $L_{\beta 2}$ und Tantal $L_{\alpha 1}$ nur 7,6 Å-Einheiten auseinander. Endlich geben die Verfasser eine Tabelle geeigneter Vergleichslinienpaare.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens ist von Fall zu Fall verschieden, sie kann 0,1, gelegentlich aber auch 0,01% betragen.

Der große Vorteil der Röntgenspektrographie gegenüber der optischen besteht vor allen Dingen in der Einfachheit und Gleichmäßigkeit der Spektren: vier Linien der K-Serie und etwa 8—10 der L-Serie für jedes Element. Diese verschieben sich mit der Ordnungszahl um einen genau berechenbaren Betrag. Man kann somit, wie es W. Noddack[5]) betont, das Spektrogramm direkt lesen und kann aus der Schwärzung bei einiger Erfahrung durch bloße Schätzung angenäherte Angaben über die Konzentrationen machen — bei 0,02 bis 5% mit ±25% Genauigkeit. Bei Zusatz bekannter Mengen benachbarter Elemente und photometrischer Auswertung kommt man zu Angaben mit nur 2% Fehler.

Bei Verwendung des sogenannten „Luft"-Spektrographen — d. h. beim Durchlaufen der Luft — werden die weicheren Röntgenstrahlen der leichteren Elemente — oberhalb des Scandiums — merklich absorbiert.

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **29**, 344 (1923); vergl. diese Ztschrft. **63**, 194 (1923). — [2]) a. a. O. — [3]) Naturwissenschaften **12**, 730 (1924). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **164**, 69 (1927). — [5]) Metall u. Erz **20**, 67 (1932); vergl. diese Ztschrft. **91**, 276 (1933).

bei Verwendung des Vakuumspektrographen lassen sich auch die Elemente bis herunter zum Natrium — Ordnungszahl 11 — noch nachweisen. Somit sind die schweren Elemente vorzüglich das Objekt röntgenspektrographischer Untersuchungen. Flüchtige Substanzen, wie vor allen Dingen Quecksilber, bestrahlt man durch harte Sekundärstrahlen außerhalb der Röhre, da hier genau so charakteristische Röntgenspektren entstehen, wie beim Auftreffen von Elektronen auf die auf der Antikathode verteilte Substanz.

Es werden daher im allgemeinen feste Substanzen vor der Aufnahme in der Röhre durch Erhitzung — am besten durch Glühen im Wasserstoffstrom — von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Die technischen Verbesserungen der letzten Jahre haben die Betriebssicherheit und die schnelle Auswechselbarkeit der Präparate erhöht. Im Noddackschen Laboratorium wurden innerhalb 4 Jahren bei fast täglichem ununterbrochenen Betrieb über 2000 Aufnahmen ohne größere Reparatur des Apparates gemacht[1]).

Neuere Arbeiten aus diesem Laboratorium befassen sich mit den geochemischen Verteilungskoeffizienten der Elemente[2]) und machen es wahrscheinlich, daß alle Elemente in allen Mineralien zu finden sind, wenn man mit der Empfindlichkeit des Nachweises weit genug geht. Bei den meisten Elementen wird diese „Allgegenwart" in den Mineralien schon bei Konzentrationen zwischen $10^{-6}$ und $10^{-9}$ erreicht.

Einen Drehkrystallspektrographen, dessen Bau geringe Kosten bedingt und einfache und leichte Handhabung ermöglicht, beschreibt E. Schwarz von Bergkampf[3]). Bei 1 Stunde Aufnahmedauer kann man noch $1^0/_{00}$ des gesuchten Stoffes nachweisen.

C. E. Eddy und T. H. Laby[4]) haben Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Bestimmung von Elementen in Legierungen angestellt und gefunden, daß bei Metallen nahezu der gleichen Ordnungszahl das Intensitätsverhältnis korrespondierender Linien gleich dem der Atomzahlen ist. Damit ist eine wichtige Voraussetzung für die quantitative Bestimmung bestätigt. Die Gegenwart eines dritten Elementes beeinträchtigt die Ergebnisse nicht, auch ist das Verhältnis der Intensitäten von den absoluten Werten unabhängig. Ist der Unterschied der Ordnungszahlen groß, so arbeitet man zweckmäßig nach der Vergleichsmethode, also mit Legierungen bekannter Zusammensetzung.

Die von denselben Autoren[5]) gefundenen Empfindlichkeiten von $1:10^6$ und $0{,}1:10^6$ für ein metallisches Element in einer Legierung gelten bei vorsichtiger Arbeitsweise auch für Elemente verschieden großer Atomnummer, so z. B. auch für Cu in Pb. Die Bedingungen zur Erreichung dieser hohen Empfindlichkeit werden eingehend studiert.

A. Schleicher.

---

[1]) Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf das Referat dieser Ztschrft. **94**, 344 (1933) verwiesen. — [2]) Ida und W. Noddack, Svensk Kemisk Tidskrift **46** (1934). — [3]) Mikrochemie **12**, 231 (1933). — [4]) Proc. of the roy. soc. of London A **127**, 20 (1930). — [5]) Proc. of the roy. soc. of London A **135**, 637 (1932).

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von
**M. Frommes.**

**Eisen.** C. Ch. Grey[1]) berichtet über die jodometrische Bestimmung des Eisens nach C. Mohr[2]). Um eine Wiederkehr der durch Jodstärke bedingten Blaufärbung nach dem Titrieren mit Thiosulfat zu verhüten, sind mehrere Maßnahmen empfohlen worden: Zusatz von nur wenig Salzsäure, Verdrängung der Luft durch Einleiten von $CO_2$, Erhitzen der Lösung auf 60°, lange Einwirkungsdauer (20 Minuten) vor der Titration. Alle diese Vorschläge fußen — nach der Ansicht von Grey — auf einer unrichtigen Auffassung vom Wesen der der Jodausscheidung zu Grunde liegenden Reaktion[3]).

Diese Reaktion kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,J' \rightleftarrows 2\,Fe^{\cdot\cdot} + J_2$. Durch Wasser wird bekanntlich die Konzentration einer Eisenlösung an $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen infolge von Hydrolyse und Bildung von Eisenhydroxyd herabgedrückt. Dies erfolgt sogleich nach dem Zusatz des Wassers, nimmt mit der Zeit zu und wird durch die Entstehung von OH′-Ionen bei der Zugabe von KJ beschleunigt. Je größer die zugesetzten Mengen von Wasser und von KJ sind, um so größer muß der Zusatz von Salzsäure sein, um das Eisen echt gelöst zu erhalten. Es ist bekannt, daß wegen der Umkehrbarkeit der Reaktion ein großer Überschuß an HJ zugegen sein muß; Grey verwendet ungefähr 5,5 Mole Jodid je Mol Eisen. Wird eine EisenIII-lösung mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure und der angegebenen Menge KJ versetzt, so wird das Jod fast augenblicklich in Freiheit gesetzt und kann nach dem Verdünnen mit Wasser sofort titriert werden, wobei man theoretische Werte erzielt. Entspricht die Säurekonzentration der einer n-Säure, so verläuft die Reaktion bei beliebiger Fe-Konzentration bei Zimmertemperatur in 3 Minuten vollständig. (Grey bevorzugt bei den Eisenbestimmungen 0,3—3 n-Säure entsprechende Salzsäuregehalte.)

Nach 3 Minuten kann die Lösung mit Wasser reichlich verdünnt und mit Stärke als Indikator titriert werden. Der Endpunkt ist scharf; die Blaufärbung kehrt nicht wieder. Die Titration darf nach Belieben verschoben werden. Nach der Titration kann die Lösung mindestens 2 Stunden mit Luft geschüttelt werden, ohne daß ein Nachbläuen eintritt, selbst wenn die Säurekonzentration die einer n-Salzsäure ist.

Ist bei der Titration nicht alles Eisen echt gelöst, sondern z. T. in kolloider Lösung oder als Eisenoxyd suspendiert — letzteres kann mit den Reagenzien eingeführt werden —, so kehrt die blaue Farbe wieder. Das Nachbläuen kann ferner veranlaßt werden: durch Kupfer und unter Umständen durch H-Acceptoren (Oxydationsmittel), z. B.

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1929, S. 35. — [2]) Ann. der Chem. **105**, 53 (1858). — [3]) I. M. Kolthoff [Pharm. Weekbl. **58**, 1510 (1921)] hat u. a. bereits angegeben, daß die EisenIII-lösung ziemlich stark sauer sein muß, weil sie sonst hydrolytisch gespalten wird. Siehe auch E. A. Swift [Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 2682 (1929)].

Chlor oder Salpetersäure. Als Verunreinigungen vorhandene H-Acceptoren bedingen zu hohe Eisenwerte; sie verursachen aber eine Wiederkehr der blauen Farbe nur dann, wenn sie mit dem destillierten Wasser erst unmittelbar vor der Titration in die Eisenlösung gelangen.

Kupfer, das bei der Untersuchung von Aschen pflanzlicher und tierischer Stoffe oft angetroffen wird, wirkt katalytisch. An der Wiederkehr der Blaufärbung lassen sich noch 1—2 Teile Cu in 2 Millionen Teilen Wasser erkennen, vorausgesetzt, daß das gesamte Eisen bei der Titration echt gelöst war und H-Acceptoren nicht erst unmittelbar vor der Titration in die Eisenlösung gelangt sind.

Zur Mikrobestimmung des Eisens empfehlen F. Rappaport und E. Hohenberg[1]) eine Abänderung des Mohrschen jodometrischen Verfahrens[2]). Das Reaktionsgemisch wird zum Kochen erhitzt und das freigewordene Jod abdestilliert. Hierdurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und das Gleichgewicht infolge der Entfernung des einen Reaktionsproduktes (Jod) gestört[3]). Infolgedessen verläuft die Reaktion vollständig im Sinne der von links nach rechts zu lesenden Gleichung[4]). Das überdestillierte Jod wird in Jodat übergeführt[5]). Um eine Rückoxydation des gebildeten EisenII-salzes zu verhüten, wird in einer durch Wasserdampf entlüfteten Atmosphäre in einem von den Verfassern etwas abgeänderten Parnas-Wagner-Apparat[6]) destilliert.

Kaliumjodid ist bei hoher Säurekonzentration in der Siedehitze nicht beständig, sondern zersetzt sich etwas unter Jodabspaltung. Aus einer Lösung von KJ in überschüssigem Cadmiumsulfat, die eine Komplexverbindung, wahrscheinlich $K_2[CdJ_4]$ enthält, wird jedoch kein Jod abgespalten; die Reaktionsfähigkeit von KJ gegenüber Eisen III wird durch die Komplexbildung nicht berührt.

Das überdestillierte Jod wird durch Brom in Jodat übergeführt[7]); das überschüssige Brom wird nach der sehr eleganten Methode von F. Vieböck und Cornelia Brecher[8]) durch Ameisensäure zu HBr reduziert.

Eisen II muß in Eisen III verwandelt werden. Dieses geschieht am besten mit Salpetersäure. Die Oxydationswirkung des Salpetersäureüberschusses wird mit Harnstoff ausgeschaltet. Bei Vorhandensein von Mangan kommt es zuweilen zur Bildung von Mangansuperoxyd. Das kann jedoch leicht durch Zusatz von etwas Phosphorsäure vermieden werden. Freie Salzsäure muß vor der Salpetersäurebehandlung mit NaOH neutralisiert werden, und zwar bis zur Bildung eines feinen Niederschlags, der mit einigen Tropfen Schwefelsäure wieder aufgelöst wird.

---

[1]) Mikrochemie **14**, 119 (1933/34). — [2]) Vergl. diesen Bericht S. 47. — [3]) Bereits E. Nihoul hat aus demselben Grunde das Abdestillieren des Jods empfohlen; siehe Chem. News **67**, 196 (1893); vergl. diese Ztschrft. **67**, 419 (1925/26). — [4]) Vergl. diesen Bericht S. 47. — [5]) L. W. Winkler, vergl. diese Ztschrft. **39**, 85 (1900). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **69**, 72 (1926). **100**, 104 (1935). — [7]) St. Bugarszky und B. Horváth, Ztschrft. f. anorg. Chem. **63**, 184 (1909); vergl. diese Ztschrft. **66**, 161 (1925). [8]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 359 (1933).

Zur Bestimmung des Eisens in Organsubstanzen (z. B. Blut, Gewebe) oder in komplexen organischen Verbindungen muß die organische Substanz erst zersetzt werden; hierzu erwies sich konz. Schwefelsäure unter Zusatz von konz. Wasserstoffsuperoxydlösung als besonders geeignet. Vor dem Zusatz von KJ muß das Wasserstoffsuperoxyd restlos zerlegt werden. Zur Erkennung des Endes der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds gibt man etwas Ti IV-salz zu. Durch das Titansalz wird außerdem die Oxydation der organischen Substanz sowie die schließliche Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds beschleunigt.

Bei der Behandlung bekannter Eisenmengen mit $H_2SO_4$-$H_2O_2$ und Titansalz mit nachfolgender Destillation wurden, abhängig von der Titankonzentration, um 10—20% zu niedrige Eisenwerte erhalten (Versuchsreihe I); wurde die Eisen und Titan enthaltende Mischung, ohne vorherige Behandlung mit $H_2SO_4$-$H_2O_2$, der Destillation unterworfen, so wurden die richtigen Eisenwerte erzielt (Versuchsreihe II). Bei der Bestimmung des Eisens im Blut wurden ebenfalls richtige Zahlen erhalten (Versuchsreihe III). Die vorhin erwähnten zu niedrigen Befunde sind vielleicht auf die Bildung eines mit KJ nicht reagierenden Eisen-Titan-Komplexes zurückzuführen, die anscheinend nur im wasserfreien Zustand vor sich geht (vergl. die Versuchsreihen I und II). Durch Ammonsulfat, das als Endprodukt jeder nassen Veraschung von Aminosubstanzen enthaltenden Stoffen entsteht, wird die Bildung des Eisen-Titan-Komplexes verhindert (Versuchsreihe III). Folgende Zusammensetzung der Veraschungsschwefelsäure erwies sich nach zahlreichen Versuchen als besonders geeignet: 33 *ccm* Schwefelsäure, 2 *g* Ammonsulfat und 0,05 *g* Titanhydroxyd werden mit Wasser auf 100 *ccm* gebracht. Substanzen, die sich besonders schwer veraschen lassen, kocht man zunächst mit Salpetersäure und Veraschungsschwefelsäure; nach dem Erkalten gibt man konz. Wasserstoffsuperoxydlösung zu.

Rappaport und Hohenberg haben die Methode zur Bestimmung des Eisens in Blut und Gewebe ausgearbeitet. Hinsichtlich weiterer Einzelheiten der Ausführung sei auf das Original verwiesen.

Zur Bestimmung von Spuren von Eisen III oder Eisen II wendet B. S. Sharma[1]) eine Abänderung der Rhodanidmethode an. Versetzt man eine gesättigte Lösung von Ammoniumrhodanid mit einer eine Spur Eisen und etwas Schwefelsäure enthaltenden Lösung und setzt sie dem Sonnenlicht oder stark diffusem Tageslicht oder dem Licht einer Eisenbogenlampe oder einer Quecksilberdampflampe aus, so entsteht eine Rotfärbung, deren Tiefe der vorhandenen Eisenmenge proportional ist. Beim Stehen im Dunkeln verschwindet die Farbe wieder; die zur Entfärbung notwendige Zeit ist der vorhandenen Eisenmenge proportional. Wegen ihrer ganz bedeutenden Empfindlichkeit muß die Reaktion mit der allergrößten Sorgfalt ausgeführt werden, vor allem ist eine Verunreinigung durch Eisen aus Glasgefäßen, Filtrierpapier, Staubteilchen zu vermeiden. Die Entfärbung der Lösung

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 48, 336 T (1929).

wird durch die Ammoniumrhodanid- und Säurekonzentration und die Temperatur beeinflußt. M. Frommes.

**Stahl.** Über die quantitative Bestimmung des Eisencarbids im gewöhnlichen Kohlenstoffstahl berichten E. Maurer und F. Hartmann[1]). Die bisher bekannten Methoden zur gravimetrischen Bestimmung des Eisencarbids im gewöhnlichen Kohlenstoffstahl fußen auf seiner vermeintlichen Beständigkeit gegenüber den verwendeten Lösungssäuren[2]). Diese Annahme trifft aber nur für den Zementit und den körnigen (kugeligen) Perlit zu, nicht aber für den streifigen Perlit, noch weniger für den Sorbit und den Troostit (Osmondit). Die verschiedene chemische Angreifbarkeit der beiden Perlitformen (körnig und streifig) wird durch die verschiedene Oberfläche bedingt. Die streifige Form hat eine viel größere Oberfläche und wird infolgedessen durch Säuren leichter angegriffen als die körnige (kugelige) Form.

Die bisher bekanntgegebenen Verfahren zur Bestimmung der als Carbid im Stahl gebundenen Kohle, mit Ausnahme des Verfahrens von F. A. Abel[3]) mit Chromschwefelsäure, geben nur dann befriedigende Resultate, wenn die gebundene Kohle in Form von Zementit oder von körnigem Perlit vorliegt, was nur durch eine besondere thermische Behandlung zu erreichen ist. Das Verfahren von Abel ist unter allen Umständen unbrauchbar.

Zur mittelbaren Schnellbestimmung des im flüssigen Siemens-Martin-Stahl gelösten Eisenoxyduls werden von H. Schenck[4]) rechnerische und graphische Verfahren beschrieben. Die Bestimmung des Eisenoxyduls geschieht an Hand der im Betrieb leicht aufzustellenden Frischkurve des Kohlenstoffs.

Zu demselben Zweck wird von Alexander Fischer[5]) ein nomographischer Weg — unter Benutzung einer sogenannten Fluchtlinientafel — empfohlen.

Zur Bestimmung des Ferroeisens neben Ferrieisen in sauren Stahlofenschlacken, die in der Regel 27—37% FeO und Spuren bis 2% $Fe_2O_3$ enthalten und in Säuren, mit Ausnahme von Flußsäure, sehr schwer löslich sind, veröffentlicht G. T. Dougherty[6]) eine Methode, die eine Abänderung des Flußsäureverfahrens zur Bestimmung von FeO in Silicaten[7]) darstellt. Die von metallischem Eisen mittels eines Magneten befreite Substanz wird, wie nach dem Originalverfahren und dessen Abänderungen[7]), mit Flußsäure (und Schwefelsäure) unter Aus-

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **136**, 75 (1924). — [2]) Näheres hierüber siehe bei F. Mylius, F. Foerster und G. Schoene, Ztschrft. f. anorg. Chem. **13**, 38 (1897). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **4**, 284 (1885). — [4]) Stahl u. Eisen **53**, 1049 (1933). — [5]) Stahl u. Eisen **53**, 1333 (1933). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 163 (1929). — [7]) I. P. Cooke, Americ. Journ. Science [2] **44**, 347 (1867); vergl. diese Ztschrft. **7**, 99 (1868); J. H. Pratt, Americ. Journ. Science [3] **48**, 149 (1894); M. Dittrich und A. Leonhard, Ztschrft. f. anorg. Chem. **74**, 21 (1912); O. L. Barnebey, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**, 1481 (1915); vergl. diese Ztschrft. **56**, 591 (1917); Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 374 (1916); F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 6. Aufl., S. 425 (1913); B. A. Soule, Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1691 (1928); vergl. diese Ztschrft. **77**, 64 (1929).

schluß der Luft gelöst. Der Aufschluß geschieht aber in einem Rohr aus Blei, das folgende Ausmessungen hat: Länge 10—11 *cm*, ∅ 2,5 *cm*, Wandstärke 3 *mm*, Inhalt 50—60 *ccm*. Die aufgeschlossene Masse wird bei Gegenwart von Borsäure [nach dem Vorschlag von O. L. Barnebey[1])] mit Permanganat titriert.

Bestimmung der Oxydeinschlüsse, insbesondere des Aluminiumoxyds in Stahl.

I. Das Lösungsverfahren mit Salzsäure wurde von C. Morfitt und J. Booth[2]) zur Bestimmung von Schlackeneinschlüssen in Stahl vorgeschlagen.

Von F. O. Kichline[3]) wurde es zuerst zur $Al_2O_3$-Bestimmung angewendet. Kichline löst den Stahl in 20%iger Salzsäure.

J. V. Mc Crae, R. L. Dowdell und L. Jordan[4]) verwenden 30%ige Salzsäure.

J. G. Thompson und J. S. Acken[5]) lösen 50 *g* Stahlspäne in 500 *ccm* Salzsäure (1:2). Hierauf wird der Rückstand abfiltriert und ausgewaschen, zunächst einige Male mit kaltem Wasser, dann mit stark verdünnter Salzsäure, mit 500 *ccm* 3%iger Natriumcarbonatlösung, dann mit 50 *ccm* Salzsäure und schließlich mit heißem Wasser. Der Lösungsrückstand wird nach bekanntem Verfahren auf $SiO_2$, $Al_2O_3$ und MnO untersucht.

Die nach ihrem Salzsäureverfahren von Thompson und Acken erhaltenen $SiO_2$- und $Al_2O_3$-Zahlen stimmen ziemlich gut mit denen überein, die nach dem Salpetersäureverfahren von J. H. S. Dickenson[6]) erhalten werden; das Salpetersäureverfahren gibt nur etwas niedrigere $SiO_2$-Werte, vermutlich infolge der Löslichkeit der Kieselsäure in dem NaOH-haltigen Waschwasser. Synthetische Mangansilicate mit einem $SiO_2$-Gehalt von über 50% wurden nach dem Salpetersäureverfahren behandelt; etwa 90% des vorhandenen Siliciumdioxyds wurden wiedergefunden; vom Mangan ging jedoch in allen Fällen ein großer Teil in Lösung.

P. Klinger und H. Fucke[7]) teilen eine ausführliche Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des $Al_2O_3$-Gehaltes in Kohlenstoffstählen und in niedrig legierten Chromstählen nach dem Salzsäureverfahren mit.

Bei Stählen mit höheren Al- und N-Gehalten (nitrierten Stählen) ist das Salzsäureverfahren nicht brauchbar, weil ein Teil des an Stickstoff gebundenen Aluminiums ebenfalls als Tonerde mitbestimmt wird.

Bei hochlegierten Stählen fanden P. Herasymenko und G. Pondělík[8]) leicht zu hohe $Al_2O_3$-Werte. Sie führen dieses auf die Gegenwart von durch verdünnte Salzsäure unzersetzlichen Carbiden (des Molybdäns und des Chroms) zurück und schlagen vor, die Carbide durch

[1]) Siehe Fußnote 7, Seite 50. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **61**, 30 (1854). — [3]) Journ. Ind. Eng. Chem. **7**, 806 (1915); vergl. diese Ztschrft. **84**, 255 (1931). — [4]) Bureau Standards Journ. Research Paper **5**, 1123 (1930). — [5]) Bureau Standards Journ. Research Paper **9**, Nr. 5, 615 (1932). — [6]) Journ. Iron Steel Inst. **113**, 177 (1926) (s. S. 52). — [7]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **7**, 615 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 48 (1935). — [8]) Stahl u. Eisen **53**, 381 (1933).

Auswaschen des Lösungsrückstandes auf dem Filter mit Salpetersäure zu zersetzen.

II. Salpetersäureverfahren. J. H. S. Dickenson[1]) löst etwa 75 *g* Stahl in 10%iger Salpetersäure unter fortwährendem Durchleiten von Luft. Im Rückstand werden $SiO_2$ und $Al_2O_3$ bestimmt. Das Verfahren dauert bis zu acht und mehr Tagen.

Th. R. Cunningham und R. J. Price[2]) lösen 15—20 *g* Stahl in 600—800 *ccm* 20%iger Salpetersäure. Hierauf wird der Rückstand abfiltriert, mit 5%iger Salzsäure ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die Bestimmung von $Al_2O_3$ erfolgt nach bekannten Verfahren.

C. H. Herty, G. R. Fitterer und J. E. Eckel[3]) wendeten das Salpetersäureverfahren mit gutem Erfolg an bei Stählen, die mit Si oder Al beruhigt wurden.

F. Meissner[4]) berichtet über schlechte Ergebnisse nach dem Verfahren von Dickenson.

Zu zufriedenstellenden Resultaten gelangten indes P. Klinger und H. Fucke[5]). Die von ihnen mitgeteilten $Al_2O_3$-Werte stimmen genügend sowohl untereinander, als auch mit den Resultaten nach den Brom-, Chlorverflüchtigungs- und Salzsäureverfahren[6]).

III. Eisen-Jodid-Verfahren. Cunningham und Price[7]) haben das Jodverfahren[6]) wesentlich abgeändert. Um die Abscheidung von Eisenphosphat und anderen Eisenverbindungen durch Hydrolyse zu verhindern, verwenden sie zum Auflösen des Stahles eine Eisenjodidlösung, die etwas Ammoniumcitrat enthält. Aus demselben Grunde waschen sie den unlöslichen Rückstand mit Ammoniumcitratlösung aus. Während des Auflösens wird sorgfältig mit Eis gekühlt.

Zur Bereitung der Eisenjodidlösung werden 5 *g* Si-freie Stahlspäne in einem 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 25 *ccm* kaltem Wasser, 4 *g* Ammoniumcitrat und 30 *g* reinem Jod versetzt. Der Kolben wird in Eiswasser ständig gedreht, um jede Erwärmung zu verhindern. Wenn der Stahl fast ganz gelöst ist, werden wieder 30 *g* Jod zugegeben, und es wird geschüttelt, bis alles Jod gelöst ist; dann wird filtriert. Das Volumen des Filtrates soll nicht mehr als 75 *ccm* betragen.

Zur Analyse werden 5—10 *g* Stahl mit 75—150 *ccm* Eisenjodidlösung in einem 300 *ccm*-Kolben unter sorgfältiger Kühlung aufgelöst; gegen Schluß wird mit einer Maschine langsam geschüttelt bis zur vollständigen Auflösung des Metalles. Dann wird sofort filtriert und mit 2%iger Ammoniumcitratlösung ausgewaschen, zunächst etwa 20mal mit Lösung von Zimmertemperatur, dann einige Male mit heißer Lösung (zur Entfernung des Jods). Hierauf wird verascht und bei etwa 1000° oxydierend geglüht. Beträgt der Si-Gehalt des Stahles mehr als 0,25%, so wird der Auflösungsrückstand nach mehrmaligem Auswaschen mit heißem Wasser mit 50 *ccm*

[1]) Vergl. diesen Bericht S. 51. — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 27 (1933). — [3]) Min. metallurg. Invest. **37** (1928). — [4]) Mitt. d. Forschungsinst. d. Vereinigte Stahlwerke A.-G., Dortmund **1**, 223 (1930); vergl. diese Ztschrft. **92**, 202 (1933). — [5]) a. a. O. — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **92**, 119 und 200 (1933). — [7]) a. a. O.

5%iger KOH-Lösung behandelt. Schließlich wird wieder mit heißem Wasser ausgewaschen. In dem nach dem Glühen gewogenen Rückstand geschieht die Bestimmung von $SiO_2$, MnO, FeO und $Al_2O_3$ nach bekannten Verfahren.

Sulfide und Nitride werden durch die Eisenjodidlösung zersetzt. Chromcarbid und Vanadiumcarbid, die aber in Kohlenstoffstählen und in Manganstählen höchstens in ganz geringer Menge vorkommen, werden nicht aufgeschlossen. Die nach diesem Eisenjodidverfahren erhaltenen Werte stimmen gut mit denen überein, die nach dem Salpetersäureverfahren der Verfasser gewonnen werden. — Hoher Preis des Jods!

J. J. Egan, W. Crafts und A. B. Kinzel[1]) haben das Eisenjodid-Verfahren von Cunningham und Price nachgeprüft. Der nach diesem Verfahren ermittelte Gesamtsauerstoffgehalt stimmt mit dem nach dem Salzsäureverfahren von C. H. Herty jun., J. M. Gaines jun., H. Freeman und M. W. Lightner[2]) als Tonerde bestimmten Sauerstoffgehalt bei den meisten Stählen überein. Nur bei den Stählen der folgenden Zusammensetzung: C 0,76—0,91%, Si 0,004—0,006%, Mn 0,53—1,63% sind die nach dem Jodverfahren erzielten Werte etwas niedriger. Bei hohen S-Gehalten erhält man jedoch etwas höhere Zahlen.

Die angegebenen Rückstandsverfahren zur Bestimmung der Oxydeinschlüsse in Stählen verdienen schon wegen der Einfachheit der Ausführung — ohne besondere Apparate — besondere Beachtung.

M. Frommes.

**Ferrosilicium, Ferrophosphor.** Die Analyse von hochprozentigem Ferrosilicium wird in dem von P. Klinger[3]) erstatteten Bericht Nr. 98 des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute behandelt. Außer Si und Fe enthält hochprozentiges Ferrosilicium regelmäßig noch folgende Beimengungen: C, Mn, P, S, Al, Ti, Ca, Mg, Cu, $SiO_2$, N, in manchen, wenn auch selteneren Fällen außerdem Ni, Cr, V und Zr.

Hinsichtlich der Bestimmung des Siliciums wird auf die bereits vor Jahren erfolgte eingehende Gemeinschaftsuntersuchung[4]) verwiesen.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Ferrosilicium ist ebenfalls bereits bearbeitet worden[5]). Als Zuschlag wurde $PbO_2$ verwendet, die Verbrennungsdauer betrug 15 Min. bei einer Arbeitstemperatur von 1100°. Die gewichtsanalytische Bestimmung gab übereinstimmende Zahlen, die Schnellverbrennung bei der gasanalytischen Kohlenstoffbestimmung war jedoch nicht vollständig[6]). Bei höheren Temperaturen wie 1250—1300°, die mit den Öfen neuerer Bauweise leicht erreicht werden können, erfolgt die Verbrennung schneller und leichter, so daß die C-Bestimmung auch nach dem gasanalytischen Verfahren richtige Werte ergibt. Als Zuschläge haben sich am besten bewährt: Bleisuper-

[1]) Americ. Inst. min. metallurg. Eng. Techn Publ. Nr. 498 (1930). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **92**, 200 (1933). — [3]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **7**, 551 (1934). — [4]) Bericht Nr. 60 des Chemikerausschusses des V. D. E.; vergl. diese Ztschrft. **81**, 72 (1930). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 93 (1931). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 376 (1931).

oxyd nach M. Dennstedt[1]) (2 *g* für 1 *g* Ferrosilicium), sowie Kupfer (geraspelte Späne) + Mennige (je 2 *g* für 1 *g* Ferrosilicium). Bei hochprozentigem Ferrosilicium dauert die vollständige Verbrennung in der Regel längere Zeit; man läßt deshalb die Probe nach der Hauptreaktion ½—¾ Stunden im Ofen und wechselt dann das vorgelegte Natronkalkrohr durch ein anderes vorgewogenes Rohr aus, worauf man erneut unter Durchleiten von Sauerstoff erhitzt.

Zur Mn-Bestimmung wird das Ferrosilicium in Salpetersäure (D 1,4) und einigen *ccm* Flußsäure (tropfenweiser Zusatz) gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und bis zum starken Abrauchen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Ein beim Aufnehmen mit Salpetersäure, bezw. Salzsäure etwa verbleibender unlöslicher Rückstand wird mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen. Das Mangan wird nach dem Silber-Persulfat- Verfahren oder nach der Volhard-Wolffschen Methode titriert.

Zur P-Bestimmung werden 5 *g* Ferrosilicium mit Salpetersäure und Flußsäure gelöst; die Lösung wird zur Trockne eingedampft, worauf der Abdampfrückstand geglüht wird, bis alles Siliciumfluorid verflüchtigt ist. Der Glührückstand wird in Salzsäure gelöst, ein etwa verbleibender unlöslicher Anteil mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen. Fällung mit Molybdän wie üblich. Die Flußsäure ist oft phosphorhaltig!

Zur S-Bestimmung wird das Verfahren durch Verbrennung im Sauerstoffstrom nach C. Holthaus[2]) empfohlen. Das Ferrosilicium wird zunächst bis auf eine Korngröße von 3600 Maschen je *qcm* zerkleinert und dann im Achatmörser noch gut verrieben. Auf 0,5 *g* Ferrosilicium macht man einen Zuschlag von etwa 2 *g* Zinn. Man bringt in ein Porzellanschiffchen zunächst einen Teil des Zinns, hierauf das fein verteilte Ferrosilicium und bedeckt dieses mit dem anderen Teil des Zinns. Die Probe wird dann bei 1350—1400° unter möglichst reichlicher Sauerstoffzufuhr verbrannt. Um ganz sicher zu gehen, läßt man die Verbrennung etwa 20 Minuten in Gang.

Für die Bestimmung von Al und Ti wird 1 *g* Ferrosilicium in Salpetersäure und Flußsäure gelöst, die Lösung mit einem Überschuß von Schwefelsäure versetzt, bis zum vollständigen Abrauchen der Schwefelsäure erwärmt und der Rückstand vorsichtig geglüht (restlose Entfernung von $SiF_4$!). Ein beim Aufnehmen mit Salzsäure etwa verbleibender Rückstand wird mit wenig Pyrosulfat geschmolzen. Al und Ti werden nach der Phosphatmethode abgeschieden (doppelte Fällung). Nach dem Wägen wird mit Pyrosulfat aufgeschlossen und das Titan in bekannter Weise colorimetrisch bestimmt.

Soll das Titan in einer Einwage für sich bestimmt werden, so wird die wie oben erhaltene salzsaure Lösung des Aufschlusses von 2 *g* Ferrosilicium nach dem Einengen mit Äther ausgeschüttelt (zur Entfernung der Hauptmenge des Eisens). Nach Vertreiben des Äthers wird mit Schwefelsäure versetzt und bis zum starken Rauchen der Schwefelsäure

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **54**, 522 (1915) und **85**, 95 (1931). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **95**, 85 (1933).

eingeengt. Man fügt Phosphorsäure und $H_2O_2$-Lösung zu und bestimmt das Titan colorimetrisch.

Zur Bestimmung von Ca und Mg wird wie bei Ti ausgeäthert. Nach Ausfällen des Eisenrestes sowie von Ti und Mn mit Ammoniak unter Zusatz von Brom wird Ca als Oxalat gefällt. Man glüht den Niederschlag, löst in Salzsäure und fällt nochmals.

Das Magnesium wird nach B. Schmitz[1]) gefällt.

Zur Bestimmung von Cu wird wie für Al und Ti aufgeschlossen. Man fällt das Kupfer als Sulfid, löst dieses und elektrolysiert.

Zur Bestimmung des Eisens fällt man das Filtrat von der Si-Bestimmung mit Ammoniak, löst den Niederschlag in Salzsäure und titriert die Lösung nach Reinhardt. Oder man löst das Ferrosilicium in Salpetersäure und Flußsäure, dampft ein, glüht schwach und löst in Salzsäure. Ein unlöslicher Rückstand wird mit Pyrosulfat geschmolzen. Nach der Fällung mit Ammoniak wird wie oben weiter gearbeitet.

Hinsichtlich der Bestimmung von $SiO_2$ wird auf das im Bericht Nr. 74 des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute[2]) beschriebene Chlorverfahren verwiesen.

Siliciumnitrid ist Säuren gegenüber sehr beständig, deshalb ist die N-Bestimmung im Ferrosilicium nach dem bei anderen Ferrolegierungen üblichen Lösungsverfahren nicht möglich. P. Klinger[3]) gibt folgendes Verfahren durch oxydierend-alkalisches Schmelzen an: Die Probe (0,5—1 *g*) wird mit 6 *g* Natriumcarbonat und 6 *g* Bleichromat innig gemischt und in einem luftleer gepumpten Reagensrohr aus schwer schmelzbarem Glas (Supremaxglas) durch Erhitzen auf schwache Rotglut aufgeschlossen. Das frei gewordene Gasgemisch mit dem elementaren Stickstoff aus dem Siliciumnitrid wird über glühendes Kupferoxyd und anschließend durch $P_2O_5$ und NaOH geleitet und so von der Hauptmenge $CO_2$ befreit. Das Restgas wird abgepumpt und auf $CO_2$, CO, H und O untersucht. Der verbleibende Gasrest ist Stickstoff. Hinsichtlich der Apparatur wird auf den Bericht Nr. 82[4]) verwiesen; an Stelle des Glührohres mit der Kupferspirale tritt jetzt ein Rohr mit CuO und ein zweites, das $P_2O_5$ und NaOH in Blättchen enthält.

Die Brauchbarkeit aller angegebenen Verfahren wird durch die Untersuchung je eines 45-, 75- und 90%igen Ferrosiliciums durch sechs Laboratorien belegt.

A. W. Winogradow, G. W. Rabowski und R. S. Oks[5]) berichten über die Analyse des Ferrophosphors. So viel aus dem Referat des Zentralblatts zu ersehen ist, bringen die Verfasser im wesentlichen nichts Neues. Sie schmelzen 0,5 *g* Ferrophosphor mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat, laugen aus und bestimmen die Phosphorsäure nach B. Schmitz[6]) (doppelte Fällung). Im unlöslichen Teil der Schmelze bleiben

[1]) Diese Ztschrft. **45**, 512 (1906); **65**, 46 (1924/25). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 305 (1931). — [3]) a. a. O. S. 555. — [4]) Erstattet durch P. Klinger, vergl. diese Ztschrft. **88**, 51 (1932). — [5]) Journ. chem. Ind. (russ.) Nr. 7, 39 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2584 (1933). [6]) Diese Ztschrft. **65**, 46 (1924/25).

etwa 0,3% Phosphor zurück, die durch nochmaliges Schmelzen oder Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und Abscheiden der Phosphorsäure mit Molybdän bestimmt werden. M. Frommes.

**Cyanid.** S. Morris und V. G. Lilly[1]) haben die quantitative Bestimmung des Cyanwasserstoffs durch Destillation studiert. Th. Richards und S. K. Singer[2]) behaupten, daß man zum vollständigen Abdestillieren von HCN aus Lösungen, die merkliche Mengen Chloride enthalten, mehrere, oft 8—10 Stunden kochen muß, daß jedoch in Abwesenheit von merklichen Mengen Cl′ eine wesentlich kürzere Zeit ausreicht. Nach ihrer Ansicht ist die Verzögerung durch die Bildung einer komplexen Chlor-Cyan-Verbindung bedingt. H. A. Pagel und W. Carlson[3]) konnten jedoch den Cyanwasserstoff auch in Gegenwart großer Mengen von Chlorid (oder Bromid) in kurzer Zeit (etwa 20 Minuten) restlos abdestillieren. Morris und Lilly haben die Angaben von Pagel und Carlson im wesentlichen bestätigt; sie machen aber noch auf drei Punkte besonders aufmerksam:

1) Der Kautschukstopfen des Destillierkolbens kann Cyanwasserstoff aufnehmen, den er bei anhaltendem Erhitzen ganz allmählich wieder abgibt; man schütze daher den Kautschukstopfen mit Zinnfolie oder verwende einen eingeschliffenen Glasstopfen.

2) Bei der üblichen Cyaniddestillation unter Verwendung von Schwefelsäure oder Weinsäure werden etwa vorhandene komplexe Cyanide[4]) allmählich unter HCN-Bildung zersetzt; in diesem Falle verwende man Magnesiumchlorid[5]) anstatt Säure.

3. V. K. Krieble und A. L. Peiker[6]) haben gezeigt, daß das Maß der HCN-Hydrolyse von der Säurekonzentration abhängig ist. Der Überschuß an Säure entspricht höchstens dem Säuregehalt einer 0,35 n-Säure. M. Frommes.

**Ammoniak.** E. W. Meeker und E. C. Wagner[7]) berichten über die Titration des Ammoniaks in Gegenwart von Borsäure. Die von L. W. Winkler[8]) angeregte Verwendung von Borsäurelösung zum Auffangen des Ammoniaks beim Kjeldahl-Verfahren ist von mehreren Forschern günstig beurteilt worden. Daß diese Arbeitsweise die Schwefelsäure-Überschuß-Methode noch nicht verdrängt hat, dürfte hauptsächlich dadurch bedingt sein, daß bei der Titration des Ammoniaks in Gegenwart von Borsäure unter Verwendung eines der empfohlenen Indikatoren — Bromphenolblau, Methylrot, Methylorange, Kongorot — der Farbenwechsel zu allmählich verläuft oder zu schwach ist, um scharf beobachtet werden zu können, ausgenommen nach langer Übung oder bei

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 407 (1933). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **27**, 205 (1902); vergl. auch diese Ztschrft. **51**, 603 (1912). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 50 (1934). — [4]) Alle von Morris und Lilly untersuchten sogenannten chemisch reinen Alkalicyanide des Handels enthielten Ferrocyanid. — [5]) W. Feld, vergl. diese Ztschrft. **46**, 739 (1907). — [6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 2326 (1933). — [7]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 396 (1933). — [8]) Ztschrft. f. angew. Chem. **26**, 231 (1913); vergl. diese Ztschrft. **53**, 51 (1914).

Verwendung von besonderem Licht. Nach den Feststellungen von Meeker und Wagner kann der Endpunkt der Titration bei Verwendung von Methylrot mit großer Schärfe und ohne Speziallicht leicht beobachtet werden durch Vergleichen mit der Farbe einer Kontrollflüssigkeit, welche die gleichen Konzentrationen an Borsäure und Indikator aufweist, wie die Analysenflüssigkeit[1]). Die Titration wird so im sauren Gebiet beendet, aber immer bei demselben $p_H$-Wert, nämlich dem der verdünnten Borsäurelösung. Die Verfasser setzen 2—4 Tropfen einer 0,1%igen alkoholischen Lösung von Methylrot zu etwa 250 *ccm* Flüssigkeit. Wenn die Flasche dicht verschlossen ist, kann der Farbenstandard 1 Tag oder länger verwendet werden. Beim längeren Aufbewahren von Borsäurelösungen in Glas nimmt die durch Methylrot hervorgerufene Rotfärbung ab oder geht ganz in Gelb über.

Wie R. T. Thomson[2]) gezeigt hat, kann der „Salzfehler" unberücksichtigt bleiben; durch die Arbeit von Meeker und Wagner ist dieses bestätigt worden.

Bei der Mikrotitration arbeitet man mit entsprechend kleinerem Volumen als bei der Makrotitration.

Methylrot gibt einen schärferen und sichereren Endpunkt als die von N. M. Stover und R. B. Sandin[3]) bei der Mikro-Kjeldahl-Methode mit Borsäureabsorption bevorzugten Indikatorenmischungen von Tetrabromphenolblau und Methylrot, bezw. von Methylenblau und Methylrot.

M. Frommes.

**Selen.** Selendioxyd reagiert mit Kaliumjodid in Gegenwart von Säure nach der Gleichung:

$$SeO_2 + 4\,KJ + 4\,HCl = Se + 4\,KCl + 2\,H_2O + 4\,J.$$

Hierauf fußt die Methode von W. Muthmann und J. Schäfer[4]) zur Bestimmung von $SeO_2$. Diese Methode versagt aber, wenn mehr als 0,05 *g* $SeO_2$ vorhanden ist, erstens, weil das Selen merkliche Mengen von Jod einschließt, und zweitens, weil durch die Eigenfärbung des in der Flüssigkeit fein verteilten Selens das Erkennen des Titrationsendpunktes sehr erschwert wird. Versuche zur Verbesserung des Verfahrens wurden bereits von verschiedenen Forschern unternommen[5]).

J. H. van der Meulen[6]) gibt zur Selenitlösung etwas Stärke, die als Schutzkolloid und als Indikator wirkt; das Selen wird am Ausfallen gehindert, es bleibt in kolloider Lösung, und das Jod kann mit Thiosulfat genau titriert werden.

20 *ccm* Selenitlösung (etwa 0,2 n) werden mit 150 *ccm* Wasser verdünnt und mit 15 *ccm* 2%iger Stärkelösung, 10 *ccm* n-KJ-Lösung und

[1]) W. F. Allen, vergl. diese Ztschrft. **88**, 445 (1932). — [2]) Analyst **53**, 315 (1928); vergl. auch diese Ztschrft. **96**, 123 (1934). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 240 (1931); vergl. diese Ztschrft. **88**, 446 (1932). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **26**, 1008 (1893); vergl. diese Ztschrft. **54**, 198 (1915); **57**, 279 (1918). — [5]) U. a. von F. A. Gooch und A. W. Peirce, vergl. diese Ztschrft. **50**, 510 (1911); F. A. Gooch und H. Reynolds, sowie von L. Moser und W. Prinz, vergl. diese Ztschrft. **57**, 277 (1918). Ferner R. Berg und M. Teitelbaum, vergl. diese Ztschrft. **77**, 365 (1929). — [6]) Chem. Weekbl. **31**, 333 (1934).

10 *ccm* 5 n-Salzsäure versetzt. Nach einigen Minuten wird mit Thiosulfat titriert; die Farbe schlägt von Violettbraun in Hellrot um.

van der Meulen teilt ferner drei bromojodometrische Verfahren zur Bestimmung des Selengehaltes von Seleniten, Selenaten und elementarem Selen mit.

I. Oxydation des Selenits zu Selenat mit Hypobromit, dessen Überschuß mit einem Jodid in Gegenwart einer starken Säure jodometrisch zurückbestimmt werden kann, ohne daß das Selenat reduziert wird.

II. Oxydation des Selenits zu Selenat mit Hypobromit, Reduktion des Überschusses von Hypobromit, des Bromats und des Selenats durch Kochen mit Bromid in Gegenwart eines genügend großen Salzsäure-Überschusses und jodometrische Bestimmung des so erhaltenen Selenits nach Zusatz einer 2%igen Stärkelösung.

III. Oxydation und Auflösung des Selens mit einer wäßrigen Bromatlösung, Reduktion des Selenats zu Selenit durch Bromwasserstoffsäure (KBr + HCl) und jodometrische Bestimmung des Selenits nach Zusatz einer 2%igen Stärkelösung. M. Frommes.

**Borsäure.** H. L. Payne[1]) hat die von W. W. Scott[2]) veröffentlichte Methode zur Bestimmung der Borsäure in Boraxmineralien weiter ausgearbeitet. Nach dieser Abänderung soll der Sesquioxydniederschlag Borsäure nicht okkludieren, eine Umfällung somit nicht nötig sein. In der Regel weichen die Einzelbestimmungen jeweils nicht mehr als 0,1% voneinander ab.

2,5 *g* der Probe werden in einem schlanken 100 *ccm*-Becherglase mit 5—10 *ccm* Wasser angefeuchtet und dann mit 10 *ccm* 6 n-Salzsäure versetzt; das Becherglas wird gut bedeckt und mindestens 30 Minuten auf dem Wasserbad unter gelegentlichem Schütteln (ohne das Deckglas wegzunehmen) erhitzt. Ein Verlust an Borsäure findet hierbei nicht statt. Der unlösliche Rückstand ist nach den Befunden des Verfassers stets borfrei.

Zum Filtrat, etwa 200 *ccm*, fügt man vorsichtig starke Natriumhydroxydlösung, bis die Flüssigkeit gegen Methylrot noch eben sauer ist, und kocht mindestens 15 Minuten gelinde am Rückflußkühler. Die Kohlensäure entweicht restlos; eine Verflüchtigung von Borsäure findet nicht statt. Der $p_H$-Wert der Flüssigkeit beträgt 6; Eisen- und Aluminiumhydroxyd werden gefällt. Borate bilden sich erst bei einem $p_H$-Wert von etwa 11, der Niederschlag reißt kein Borat mit. Die Flasche wird möglichst schnell abgekühlt; dann fügt man sofort Kalkwasser zu bis zur Marke (250 *ccm*). Hierdurch werden etwaige Reste von Eisen oder Aluminium gefällt.

Ein aliquoter Teil des Filtrates wird sofort mit einigen Tropfen Methylrot und mit so viel Salzsäure versetzt, daß die Flüssigkeit eben rot gefärbt ist; dann gibt man Titrierlauge zu bis eben zur deutlich citronengelben Färbung. Die so für Borsäure neutral gemachte Lösung wird nun mit Mannit versetzt. Dann wird die Borsäure in üblicher Weise titriert. M. Frommes.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Eddition **6**, 45 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 131 (1934).

**Nitrat.** J. E. Heck, H. Hunt und M. G. Mellon[1]) studierten die Fällung des Nitronnitrates aus Lösungen verschiedener Metallsalze unter wechselnden Bedingungen.

Zur Anwendung gelangte die Ausführungsweise von A. Gutbier[2]) des Verfahrens von M. Busch[3]). Hiermit wurden zwei andere Abänderungen des Verfahrens bei einigen Versuchen verglichen:

a) Die von A. Wassiljew[4]): Der Nitronniederschlag wird hauptsächlich gewaschen mit einer kalten gesättigten Lösung von Nitronnitrat und zum Schluß noch mit 3—5 *ccm* eiskalten Wassers.

b) Die von F. P. Treadwell und W. T. Hall[5]): Der Niederschlag bleibt vor dem Filtrieren 24 Stunden im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen; er wird mit 50 *ccm* bei Zimmertemperatur gesättigter Nitronnitratlösung ausgewaschen. Die Berechnung des $NO_3$-Gehaltes geschieht mit dem empirischen Faktor 0,1679 (theoretischer Faktor: 0,1653).

Der $NO_3$-Gehalt der zu den Versuchen verwendeten Metallnitrate wurde jeweils aus dem durch Analyse festgestellten Metallgehalt berechnet.

Auf Grund ihrer Versuche kommen die Verfasser zu den folgenden Schlüssen:

1. Ein merkliches, die Resultate nennenswert beeinflussendes Mitreißen von Kationen oder von Nitron findet nicht statt.

2. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Bestimmungen kann als genügend bezeichnet werden in Anbetracht der merklichen Löslichkeit des Nitronnitrates.

3. Die Zuverlässigkeit der Methode ist nicht für alle untersuchten Systeme die gleiche, falls die Annahme zutrifft, daß die Berechnung des Nitratgehaltes der zur Untersuchung verwendeten Salze aus dem analytisch bestimmten Metallwert richtig ist.

4. Nach der Abänderung von Wassiljew, sowie derjenigen von Treadwell und Hall erhält man dieselben Zahlen, wie nach der Busch-Gutbierschen Arbeitsweise. M. Frommes.

**Nitrit.** Die jodometrische Bestimmung des Nitrits fußt auf folgender Gleichung:

$$2\,HNO_2 + 2\,HJ = 2\,NO + J_2 + 2\,H_2O.$$

Das entstandene Stickoxyd wirkt als Sauerstoffüberträger für den Sauerstoff der Luft; bei Luftzutritt erhält man zu hohe Zahlen[6]).

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes verfahren G. G. Rao und K. M. Pandalai[7]) auf folgende Weise: 20 *ccm* Nitritlösung werden in einer 250 *ccm*-Flasche mit etwa 4 *g* $NaHCO_3$, 5 *ccm* 10%iger KJ-Lösung und etwas Stärkelösung versetzt. Zur vollständigen Entfernung

[1]) Analyst **59**, 18 (1934). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **18**, 494 (1905); vergl. diese Ztschrft. **45**, 63 (1906). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 861 (1905); vergl. diese Ztschrft. **45**, 62 (1906) und **48**, 368 (1909). — [4]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 567 (1910); durch Chem. Zentrbl. **81**, II, 1562 (1910). — [5]) Analytical Chemistry, II, S. 391 (1930). Vergl. L. W. Winkler, Ztschrft. f. angew. Chem. **34**, 46 (1921). — [6]) Vergl. L. W. Winkler, Chem. Ztg. **23**, 455 (1899); vergl. diese Ztschrft. **49**, 385 (1910) — [7]) Analyst **59**, 99 (1934).

des Sauerstoffs leitet man einen schnellen Strom gereinigtes Kohlendioxyd während etwa 10 Minuten durch die Mischung. Dann werden 10 *ccm* 5 n-Schwefelsäure (luftfrei) zugefügt, und das frei gemachte Jod wird mit frisch bereiteter 0,002 n-Thiosulfatlösung titriert. Nach dieser Methode kann man sehr kleine Nitritstickstoffmengen, herunter bis 0,028 *mg* in 100 *ccm*, bestimmen. M. Frommes.

## III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

### 2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

**R. Strohecker.**

**Eine neue sichere Nachweismethode für Inosit und Inosithexaphosphorsäureester** und deren Barium-, Calcium-, Magnesium- und Natriumsalze haben F. Fischler und F. H. Kürten[1]) ausgearbeitet. Der auf der Rhodizonsäurebildung beruhende Nachweis des Inosites wird in der Weise ausgeführt, daß man eine sehr kleine Menge der trockenen Substanz mit $^1/_1$—$^1/_3$ ihres Gewichtes Bariumsuperoxyd verreibt und 1 Tropfen Wasser zusetzt. Nach gutem Durchrühren läßt man über der Flamme eintrocknen, gibt nach dem Erkalten die gleiche Menge Natriumsuperoxyd und Wasser zu. Dann verteilt man die Masse zu einer möglichst dünnen Schicht und trocknet, indem man das Schälchen 6—8 *cm* über die leuchtende Bunsenflamme hält. Nunmehr läßt man vom Rande des erkalteten Schälchens einige Tropfen konz. Schwefelsäure zufließen, wobei in Gegenwart von Inosit die vorher schmutziggrüne Farbe in ein intensives, beständiges Rot umschlägt. Zum Nachweis der Inositphosphorsäureester (Phytine) und deren Salze (Phytinate) mischt man eine sehr kleine Menge der trockenen Substanz mit etwa $^1/_4$ ihres Gewichtes an fein gepulvertem Natriumsuperoxyd und rührt mit 1—2 Tropfen Wasser zu einem Brei an. Man verteilt, wie oben schon angedeutet, zu einer dünnen Schicht und dampft zur Trockne ein. Bei Calcium-, Magnesium- und Natrium-Phytinaten entsteht eine bräunlichgelbe Färbung. Nach 1—3 Minuten treten an einzelnen Stellen rötliche, fast carminfarbene Flecken auf, die das ganze Gemisch umfassen. Beim Bariumsalz fällt die anfängliche Gelbfärbung weg, auch ist die Schlußfärbung weniger tiefrot. Nach dem Abkühlen setzt man einige Tropfen konz. Schwefelsäure vom Rande her zu, wobei eine deutlich grüne Färbung entsteht, die längere Zeit besteht und dann später in Gelb und schließlich in Farblos übergeht. — Den Verfassern gelang es, aus einem Pflanzenpräparat (Vitophos) ein krystallisiertes Bariumphytinat darzustellen, dem die Formel $C_6H_{12}P_6O_{24}Ba_3 + 3\ H_2O$ zugeschrieben wurde. Strukturell handelt es sich offenbar um das saure, symmetrische Tribariumhexaphytinat. R. Strohecker.

**Ein einfaches Mikroveraschungsverfahren für organisches Material** hat J. Erdös[2]) ausgearbeitet: Der fein zerriebene Organbrei oder

[1]) Biochem. Ztschrft. **254**, 138 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 284 (1934).

die gepulverte Trockensubstanz wird unter Verwendung von 10 *mg* schweren Scheibchen aus aschefreiem Filtrierpapier auf der Mikrowaage abgewogen. Das Papier wird mitzerstört. Auf 200—300 *mg* Organbrei werden 0,5 *ccm* rauchende Salpetersäure zugesetzt. Nach 1—3 Stunden ist alles gelöst. Hierauf setzt man 0,20 *ccm* 30%ige Wasserstoffsuperoxydlösung zu und wärmt vorsichtig an. Nach Abklingen der starken Reaktion erhitzt man stärker, bis die Flüssigkeit verdampft und schließlich noch einige Minuten mit voller Flamme. Nach dem Erkalten setzt man 0,1 *ccm* kaltgesättigte Ammoniumnitratlösung und 0,1 *ccm* Wasserstoffsuperoxydlösung derart zu, daß alle Kohleteilchen durchnäßt werden. Schließlich gibt man noch 0,1 *ccm* rauchende Salpetersäure zu und verdampft zur Trockene. Man wiederholt die Behandlung 3—4mal und oxydiert noch 1—2mal mit je 0,1 *ccm* Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd. Der Rückstand wird dann 2—3 Minuten geglüht, wobei ein rein weißer Rückstand entsteht, in dem der Verfasser das Calcium bestimmt hat. Im übrigen beschreibt er eine Mikroveraschungsapparatur, bei der die nitrosen Gase restlos entfernt werden. R. Strohecker.

## IV. Spezielle analytische Methoden.

### 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

**R. Strohecker.**

**Blei und Zinn in Gefäßen und Lebensmitteln.** Mit der Bestimmung des Bleigehaltes in verzinnten Gefäßen hat sich E. Wohnlich[1]) befaßt. Er empfiehlt folgende Arbeitsweise: Zunächst stellt man fest, ob in der Legierung neben Zinn und Blei noch Eisen oder Kupfer oder beides vorhanden ist. Liegen Zinn und Blei allein oder daneben noch Kupfer vor, so bestimmt man das Zinn als Metazinnsäure mit konz. Salpetersäure. Das Filtrat macht man ammoniakalisch, dann essigsauer. In einer Glasstöpselflasche setzt man einen Überschuß an Kaliumbichromatlösung zu. Man läßt einen Tag stehen und filtriert dann den Bleichromatniederschlag durch ein Asbestfilter ab. Nach dem Auswaschen mit wenig Wasser löst man den Niederschlag in heißer verdünnter Salzsäure. Nach dem Erkalten leitet man Kohlensäure ein und versetzt mit 5 *ccm* einer 10%igen Kaliumjodidlösung. Nach 5—10 Minuten titriert man unter ständigem Einleiten von Kohlensäure das ausgeschiedene Jod mittels Thiosulfatlösung. (Sollten durch das Einleiten von Kohlensäure hierbei keine Jodverluste eintreten? R. Str.) Enthält die Lösung neben Zinn und Blei noch Eisen, so löst man in Königswasser [3 Teile Salzsäure (D 1,19) + 1 Teil Salpetersäure (D 1,42)], dampft nach der Auflösung einen Teil der Säure ab, verdünnt mit Wasser auf 300 *ccm* und leitet nach Zusatz von etwas Salzsäure Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Absetzen filtriert man durch ein Asbestfilter, schüttelt den zurückbleibenden Niederschlag noch zwei-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **66**, 453 (1933).

mal mit 150—200 *ccm* salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser, läßt wieder absitzen, gegebenenfalls unter Zusatz von Ammoniumchloridlösung, gießt ab und setzt das Filter auf den verwendeten, den Niederschlag enthaltenden Kolben. Man übergießt nunmehr das Filter mit 20 *ccm* heißem gelbem Schwefelammonium und stellt den Kolben 10 Minuten auf ein Wasserbad, wobei häufig umgeschüttelt wird. Zinn geht hierbei in Lösung. Nach dem Verdünnen mit 100 *ccm* Wasser filtriert man durch dasselbe Asbestfilter derart, daß der Niederschlag möglichst im Kolben zurückbleibt. Man behandelt noch zweimal in gleicher Weise mit gelbem Schwefelammonium. Einen aliquoten Teil des Filtrates säuert man mit Essigsäure an und läßt sich den Niederschlag auf dem Wasserbade zusammenballen. Das Zinnsulfid wird durch vorsichtiges Glühen in Zinnoxyd übergeführt und solches zur Wägung gebracht. Das Filter, das Blei- und Eisensulfid enthält, behandelt man in einem Erlenmeyerkolben mit 15%iger Salpetersäure unter Umschütteln in der Wärme. Im Filtrat bestimmt man Blei in der oben angegebenen Weise. Liegen neben Zinn und Blei Eisen und Kupfer vor, so löst man wie oben angegeben in Königswasser, behandelt wie beschrieben mit Schwefelwasserstoff und filtriert. Den Rückstand behandelt man nun nicht mit gelbem Schwefelammonium, sondern mit etwa 20 *ccm* Natriumpolysulfidlösung (10%ige $Na_2S$-Lösung, in der 2% S unter Erwärmen gelöst werden). Die beim Auswaschen mitunter auftretende kolloidale Kupferlösung kann durch Zusatz von Natriumpolysulfidlösung wieder beseitigt werden. Im übrigen verfährt man in der schon beschriebenen Weise. Da man den Zinnsulfidniederschlag durch Auswaschen nur schwer von Alkalien befreien kann, so bestimmt man das Zinn zweckmäßig nach J. Löwenthal[1]), indem man zunächst abfiltriert. Hierauf spritzt man den Niederschlag in ein Becherglas, behandelt das Filter mit Polysulfid und wäscht aus. Zu Niederschlag und Lösung gibt man 10 *ccm* 50%ige Kalilauge und erwärmt bis zur völligen Lösung. Alsdann setzt man tropfenweise Perhydrol zu, bis Farblosigkeit eingetreten ist, gibt darüber hinaus nur 1 *ccm* Perhydrol hinzu und kocht etwa 10 Minuten lang, bis zur Zerstörung des Perhydrols. Nach dem Erkalten säuert man gegen Methylorange schwach an, gibt 25 *g* $NH_4NO_3$ zu, verdünnt auf 300 *ccm* und kocht längere Zeit. Hierbei scheidet sich Zinnoxyd ab, das man durch Dekantieren von der Flüssigkeit befreit und im ganzen 4—5mal in gleicher Weise mit 100 *ccm* heißem ammoniumnitrathaltigen Wasser auswäscht. Man bringt den Niederschlag dann auf ein Filter, trocknet, glüht und wägt als $SnO_2$. In dem von Zinn befreiten Niederschlag auf dem Asbestfilter bestimmt man das Blei wie oben angegeben.

Mit der Bestimmung kleiner Mengen Zinn in Lebensmitteln haben sich H. Cheftel und J. Blass[2]) befaßt. Folgende Methode wird empfohlen: 1—2 *g* der zu untersuchenden festen Substanz oder 1—2 *ccm* einer Flüssigkeit verbrennt man mit 1 *ccm* konz. Schwefelsäure und 1 *ccm* Salpetersäure in der üblichen Weise unter Nachtropfen von Salpetersäure.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **56**, 366 (1852). — [2]) Ann. falsific. **26**, 528 (1933).

Sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, setzt man 3 *ccm* Wasser zu und erhitzt von neuem bis zum Entweichen weißer Dämpfe. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 4 *ccm* Wasser und gibt außerdem 0,1 *ccm* reine konz. Salzsäure und 1 Tropfen etwa 0,5 n-Nickelsulfatlösung zu. Man verschließt den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, durch dessen eine Bohrung ein Glasrohr bis auf den Boden ragt. Durch die zweite Bohrung wird ein leerer Tropftrichter gesteckt. Man leitet nunmehr etwa 5 Minuten lang Kohlendioxyd durch die Apparatur, dann öffnet man den Stopfen und gibt in den Kolben 0,1 *g* reine Zinkspäne. Jetzt wird unter weiterem Durchleiten von $CO_2$ bis zum Sieden erhitzt. Sobald alles Zink gelöst ist, gibt man ein zweites Mal 0,1 *g* Zink zu und wiederholt die Zugabe von Zink noch zweimal. Ist alles Zink gelöst, so kühlt man unter stärkerem Durchleiten von $CO_2$ ab. Aus dem Tropftrichter läßt man bei gelockertem Stopfen 2—3 *ccm* einer 0,004 n-Jodlösung (mit der Mikrobürette gemessen) zutropfen. Den Trichter spült man mit 1 *ccm* Wasser nach. Hierauf spült man den Stopfen samt Glasrohr mit 1—2 *ccm* Wasser ab und nimmt ihn dann heraus. Der Jodüberschuß wird mit 0,004 n-Thiosulfatlösung unter Verwendung von Jodzinkstärkelösung zurücktitriert, gleichfalls unter Verwendung einer Mikrobürette. 1 *ccm* der 0,004 n-Lösung entspricht 0,23 *mg* Zinn.

D. Florentin[1]) hat in Fischkonserven, die „au vin blanc" bezeichnet waren, erhebliche Mengen Zinn festgestellt. Vielfach waren die Dosen bombiert ohne im Innern Anzeichen von Verdorbenheit aufzuweisen, allerdings wurde diesen Konserven die Schuld an Magen- und Darmbeschwerden zugeschrieben. Die Untersuchungen des Verfassers zeigten, daß die als „au vin blanc" bezeichneten Konserven viel Essig enthielten, der offenbar das Zinn aus der Verzinnung, teilweise unter Wasserstoffentwicklung, gelöst und damit die Bombage bedingt hatte. Die beobachteten Magen- und Darmbeschwerden führt Verfasser auf die ansehnlichen Zinngehalte zurück. In den Dosen wurden Zinngehalte von 0—173 *mg* festgestellt, wobei das Zinn nicht nur in der Konservenflüssigkeit, sondern auch in den Fischen anzutreffen war. Der Verfasser ist der Meinung, daß man für die stark sauren Fischkonserven keine Weißblechdosen, sondern nur gut vernierte Eisenblechdosen verwenden soll. In den Fällen, in denen aus irgendwelchen Gründen Weißblechdosen verwendet werden müssen, soll der Gehalt an Säure und Salz möglichst niedrig gehalten werden. Außerdem fordert der Verfasser für derartige Konserven die Deklaration des Fülldatums und kurze Lagerung.

R. Strohecker.

**Untersuchung von Konservierungsmitteln.** Mit dem Nachweis von p-Chlorbenzoesäure neben Benzoesäure hat sich F. Weiß[2]) befaßt. Der Verfasser empfiehlt die Mohlersche Reaktion[3]) unter Berücksichtigung der von J. Großfeld[4]) vorgeschlagenen Verbesserungen als Ringreaktion: Man trennt durch Wasserdampfdestillation oder durch

[1]) Ann. falsific. **26**, 594 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 84 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **36**, 202 (1897). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **55**, 295 (1916).

Ausschüttelungsverfahren die saure Substanz zunächst ab. 2—3 *mg* davon werden in einem Reagensrohr mit 0,25 *ccm* konz. Schwefelsäure und einigen Kryställchen Kaliumnitrat 20 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Darauf setzt man 2 *ccm* Wasser und 2 *ccm* Ammoniak unter Umschwenken zu und überschichtet nunmehr mit 1 *ccm* einer 2%igen Hydroxylaminchlorhydratlösung. Das Nitrierprodukt der p-Chlorbenzoesäure ruft hierbei einen grünen Farbring hervor, die darunter befindliche Lösung färbt sich orange. Nach der Großfeldschen Form der Mohlerreaktion, bei der die Hydroxylaminchlorhydratlösung zugemischt wird, tritt mit p-Chlorbenzoesäure ähnlich wie mit Benzoesäure nur eine Rotfärbung ein.

Zum Nachweis organischer Konservierungsmittel und künstlicher Süßstoffe in Lebensmitteln nimmt R. Fischer[1]) Stellung. Der Verfasser verwendet ein Verfahren, mit dem es ermöglicht wird, die elf wichtigsten Substanzen auch in Mischungen nachzuweisen. Die Extraktion wird in der üblichen Weise mit Äther bewirkt. Man reinigt dann über alkalischem Wasser; zunächst wird mit Petroläther, dann mit Äther ausgezogen. Die Äther- und Petrolätherauszüge werden eingedunstet und die Rückstände der Mikrosublimation unterworfen. Die erhaltenen Krystalle werden durch den Mikroschmelzpunkt identifiziert. Auch Sublimationstemperatur und Verhalten im polarisierten Licht werden zur Charakterisierung herangezogen. Benötigt werden 3—10 *g* Material. Die Empfindlichkeit schwankt zwischen 0,01 und 0,001%. Berücksichtigt wurden folgende Konservierungsmittel: 1. Benzoesäure (Beginn der Sublimation 55°, Schmelzpunkt 121°, gefiederte Krystallbüschel aus flachen Prismen und Platten mit schiefen Enden). 2. Nipagin, Ester der p-Oxybenzoesäure; a) flache Nadeln und Prismen, Schmelzpunkt 110°, sublimiert um 70°; b) dicke Krystalle mit unregelmäßigem 5—6eckigen Umriß, Schmelzpunkt 126°, sublimiert bei 70° (stabile Modifikation). 3. Äthylester der p-Oxybenzoesäure, dicke Krystalle mit unregelmäßigem 5—6eckigem Umriß, sublimiert bei 70°, Schmelzpunkt 116°. 4. Nipasol, Ester der p-Oxybenzoesäure, Prismen und Nadeln, sublimiert bei 70°, Schmelzpunkt 97°. 2—4 liefern mit 1 Tropfen Millons Reagens beim Erwärmen eine rote Farbe. 5. o-Chlorbenzoesäure, sublimiert um 75°, Schmelzpunkt 142°, flache Krystallblättchen mit rechten und spitzen Winkeln. 6. Salicylsäure, prismatische Nadeln mit abgeschrägten Enden, Schmelzpunkt 157°. 7. Zimtsäure, sublimiert bei 90°, Schmelzpunkt 133°, Einzelkrystalle mit rhombischem Umriß. 8. p-Chlorbenzoesäure, sublimiert bei 95°, Schmelzpunkt 236°, Nadeln und flache Krystalle mit spitzen Winkeln. 9. p-Oxybenzoesäure, sublimiert bei 135°, Schmelzpunkt 213—214°, dicke Nadeln oder grobe Körner. Außer diesen Konservierungsmitteln beschreibt der Verfasser noch Dulcin und Saccharin. Dulcin, sublimiert bei 130°, Schmelzpunkt 173°, flache Nadeln und Krystalle. Saccharin, sublimiert bei 150°, Schmelzpunkt 221°, Tröpfchen und Krystalle mit trapezförmigem Umriß.

R. Strohecker.

---

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 161 (1934).

**Mit dem Nachweis und der Bestimmung kleinster Mengen verunreinigender hochmolekularer Stoffe** hat sich H. Werner[1]) befaßt und hat seine Untersuchungen am „chemisch reinen" Milchzucker dargelegt. Er verwendet bei dem Nachweis die Klärgeschwindigkeit von Aufschwemmungen mäßig grober Teilchen in starken Salzlösungen. Zur Messung der Klärgeschwindigkeit werden zunächst Verdünnungsreihen des Milchzuckers, beginnend mit der fast gesättigten Lösung (0,4 m) hergestellt. 20 *ccm* dieser Lösungen werden mit 10 *ccm* einer Aufschlämmung von 9 *g* Ton (Boluspulver Merck für medizinische Anwendung) in 100 *ccm* 5 m-Natriumchloridlösung versetzt. Je 25 *ccm* der Mischungen werden in Mischröhren von 1,17 *cm* lichter Weite gefüllt und nach gutem Schütteln in einem Wasserbad von $20^0$ ($\pm$ 0,10) sich selbst überlassen. Nach einer Stunde werden die Höhen der ungeklärten Schichten abgelesen. Die Mischröhren tragen eine 250 *mm*-Teilung. Die abgelesenen Werte werden in ein Kurvensystem eingetragen. Durch Vergleich der erhaltenen Kurven mit denjenigen ganz reiner Produkte läßt sich angeben, ob Verunreinigungen mit hochmolekularen Stoffen wie Stärke, Eiweiß u. a. m. vorliegen. Durch Vergleichsversuche läßt sich dann die Menge des vorhandenen hochmolekularen Stoffes annähernd ermitteln. R. Strohecker.

**Bei der Bestimmung des Hydrochinons** nach der jodometrischen Methode, der folgende Gleichung zugrunde liegt:

$$C_6H_4(OH)_2 + J_2 \rightleftarrows C_6H_4O_2 + 2\,H^{\cdot} + 2\,J',$$

führt nach W. Preiß[2]) die Verwendung von Kaliumbicarbonat als Alkalisierungsmittel zu ungenauen Ergebnissen, weil eine teilweise Oxydation des Hydrochinons durch Luft eintritt. Das Verfahren läßt sich brauchbar gestalten, wenn man vor der Zugabe von Bicarbonat Kohlensäure bis zur Sättigung einleitet. Noch besser ist die Verwendung von Dinatriumphosphat oder Natriumacetat als Alkalisierungsmittel. Die Versuche haben weiterhin gezeigt, daß bei bestimmter Wasserstoffionen-Konzentration Chinon unzersetzt mit Wasserdampf überdestilliert werden kann. Diese Beobachtung hat zur Ausarbeitung einer Methode geführt, die die Trennung von Hydrochinon und Chinon, bezw. die Bestimmung von Hydrochinon gestattet, wenn man im letzten Fall ein schwaches Oxydationsmittel bei der Destillation zusetzt. In saurer Lösung verläuft die in obiger Formel dargestellte Reaktion von rechts nach links, so daß also Chinon Jod freimacht. Die eingewogene Substanz wird in einem Kolben nach B. Pfyl[3]) in essigsaurem Wasser gelöst. Darauf gibt man 5 *ccm* Eisessig, 50 *g* Natriumchlorid und 5—8 *ccm* 30%ige Eisenchloridlösung zu, schließt den Kolben mittels Destillationsaufsatzes an den Kühler an und unterwirft der Wasserdampfdestillation. An dem Kühler sitzt ein Vorstoß, der in die Vorlage eintaucht. Als Vorlage dient ein Jodzahlkolben, der 5 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure und 15 *ccm* Wasser enthält. Bis zu Hydrochinonmengen von 40 *mg* genügen

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 298 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 144 (1934). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **54**, 69 (1927); vergl. diese Ztschrft. **73**, 476 (1928).

100—150 *ccm* Destillat. Dieses wird schließlich mit 1—1,5 *g* Kaliumjodid versetzt und mit 5—10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Jod wird mit 0,02 n-Thiosulfatlösung titriert (1 *ccm* Thiosulfatlösung = 1,145 *mg* Hydrochinon). Als sehr empfindliche Reaktion auf Hydrochinon neben Chinon hat sich die Kupferferrocyankaliumreaktion bewährt. Man löst hierzu die Substanz in schwach essigsaurem Wasser, setzt einige Tropfen sehr verdünnte Ferricyankaliumlösung hinzu, schüttelt kurz um und fügt jetzt etwa 0,1 *ccm* Kupfersulfatlösung hinzu. Bei Anwesenheit von Hydrochinon tritt eine rote Färbung oder Fällung auf. Der Verfasser gibt weiterhin Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Hydrochinon und Chinon in Heringslake und Salzheringen an. Qualitativ weist man Hydrochinon in der Weise nach, daß man das Filtrat der mit Kaliumferrocyanid- und Zinksulfatlösung gereinigten Lake an der Wand des Reagensrohres herunter zu ammoniakalischer Silbernitratlösung fließen läßt. Schon kleinste Hydrochinonmengen geben an der Grenzfläche eine rote bis violette Färbung. Größere Mengen geben braunschwarzen Niederschlag. Bei Abwesenheit von Hydrochinon ist der gegebenenfalls entstehende Niederschlag weiß bis hellgrau. Zum Nachweis des Chinons gibt man zum angesäuerten Filtrat Kaliumjodidstärkelösung. Chinon gibt sofort eine Blaufärbung, während Hydrochinon erst nach längerem Stehen Blaufärbung liefert. — Zur qualitativen Bestimmung des Hydrochinons in Heringen wird der alkoholische Fischextrakt mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt, die einen Überschuß an Ammoniak enthält. Bei Anwesenheit von Hydrochinon tritt sofort Gelbfärbung auf, die in Rotbraun übergeht. Große Mengen Hydrochinon verursachen einen braunschwarzen Niederschlag. Eine ähnliche Färbung liefert auch Chinon, man kann jedoch Chinon durch die Kaliumjodidstärkereaktion erkennen. Quantitativ wird Hydrochinon folgendermaßen bestimmt: 100 *g* der im Fleischwolf zerkleinerten Heringe werden mit 150 *g* entwässertem Natriumsulfat verrieben und restlos in einen 500 *ccm*-Jodzahlkolben gebracht. Man gibt dann 200 *ccm* Alkohol zu, läßt unter öfterem Umschütteln 1—1½ Stunden stehen und filtriert dann durch ein trockenes Filter in einen gewogenen Kolben. Man bringt dann den abgewogenen Alkoholextrakt (120—140 *g*) unter Nachspülen in den Destillationskolben nach Pfyl, setzt 0,5—1 *ccm* 5%ige Schwefelsäure zu und destilliert unter Durchleiten von Kohlensäure den Alkohol bis auf 15—20 *ccm* ab. Man läßt im Kohlendioxydstrom etwas erkalten und setzt dann 5 *ccm* Eisessig, 50 *g* Natriumchlorid und 7—8 *ccm* 30%ige Eisenchloridlösung zu und verdünnt mit Wasser auf 150—200 *ccm*. Man verfährt dann weiter, wie eingangs beschrieben. — Der Verfasser konnte zeigen, daß Hydrochinon in den Heringen Umsetzungen erleidet, wodurch der Hydrochinongehalt von Heringen, die mit Hydrochinon-Steinsalzgemischen gesalzen worden sind, während der Lagerung herabgedrückt wird. Einige Versuche berechtigen zu der Annahme, daß die Abnahme des Hydrochinons auf Reaktionen des durch Oxydation aus dem Hydrochinon entstandenen Chinons zurückzuführen sind. R. Strohecker.

**Mit der Untersuchung von Erbsen** hat sich Raimund Neseni[1]) befaßt. Er stellte fest, daß gelbe und grüne Erbsen in der Schale höhere Prozentsätze von veränderten Einzelerbsen aufweisen als geschälte Ware. Auch die Zahl der notreifen Erbsen ist bei den beiden zuerst genannten Sorten größer. Geschälte Erbsen zeigen dagegen höhere Prozentsätze an angefressenen und zerschlagenen Erbsen. Mit Hilfe der Analysenquarzlampe kann Pilzbefall sehr leicht festgestellt werden. R. Strohecker.

**Eine Methode zur Berechnung der Trockensubstanz in Tomatenkonserven** aus der Bestimmung des Wassers durch Destillation beschreibt Palmiro Guarnieri[2]). Man destilliert 10 *g* Tomatenkonserve mit 50—60 *ccm* Petroleum-Benzinmischung (90 Teile Petroleum + 10 Teile Benzin). Das in einer besonderen Röhre aufgefangene Destillat wird zentrifugiert und die Wasserschicht bei 15° abgelesen. Von dem so erhaltenen Wassergehalt zieht man $^2/_{10}$ des Zuckers ab; man erhält so den wahren Wassergehalt und durch Abziehen von 100 den wahren Trockensubstanzgehalt. R. Strohecker.

## 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

**H. Brückner.**

**Über die Bestimmung von Pyridinbasen in Gegenwart von Ammoniak** haben F. H. Rhodes und K. R. Younger[3]) berichtet.

Während die übliche volumetrische Bestimmung von Pyridinbasen unter Verwendung von Farbindikatoren keine zufriedenstellenden Versuchswerte erhalten läßt, werden mittels der potentiometrischen Titration einwandfreie Werte erhalten, wie die folgende Tabelle zeigt.

| Pyridinbase | Einwage *g* | Gefunden *g* |
|---|---|---|
| Pyridin . . . . . | 1,920 | 1,918 |
| $\alpha$-Picolin . . . . | 2,105 | 2,104 |
| $\beta$-Picolin . . . . | 2,093 | 2,090 |
| Lutidin . . . . . | 2,106 | 2,107 |
| Collidin . . . . . | 1,888 | 1,885 |
| Chinolin . . . . | 4,247 | 4,250 |

Die Basizität der Pyridinhomologen nimmt mit der Anzahl der Methylgruppen zu, wobei Collidin bereits ebenso stark basisch ist wie Ammoniak. Auf Grund weiterer Vorversuche unter Verwendung der verschiedensten Gemische von Ammonium- und Pyridinsalzen wurde folgende Methode zur Bestimmung der Pyridinbasen neben Ammoniak ausgearbeitet.

Eine etwa 2.5 *g* Pyridinbasen enthaltende Lösung wird in einem Schütteltrichter mit 25 *ccm* Xylol und überschüssiger Natronlauge versetzt. Nach kräftigem Schütteln trennt man die Xylolschicht ab und

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 195 (1934). — [2]) Atti Congresso Nazionale Chim. pura applicata **4**, 729 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2055 (1934). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 302 (1933).

wiederholt das Ausschütteln mit Xylol 4mal. Aus den vereinigten Xylolextrakten werden die Pyridinbasen durch 6maliges Ausschütteln mit je 25 *ccm* 10%iger Salzsäure entfernt. Die vereinigten salzsauren Extrakte werden in einen 1000 *ccm*-Kjeldahlkolben übergeführt, mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht und mit 100 *ccm* Natriumhypobromitlösung (hergestellt durch Auflösen von 25 *ccm* Brom in 1 *l* 10%iger Natronlauge) versetzt. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt, die Dämpfe werden in einer 250 *ccm* 2 n-Salzsäure enthaltenden Vorlage aufgefangen, bis etwa 150 *ccm* überdestilliert sind. Das Destillat wird in einem Meßkolben auf 500 *ccm* aufgefüllt. Zweimal je 100 *ccm* dieser Lösung werden unter Anwendung einer Chinhydronelektrode gegen eine gesättigte Kalomelelektrode mit n-Natronlauge titriert, worauf man auf graphischem Weg den Pyridingehalt bestimmen kann.

Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß man durch Ausschütteln mit Xylol die Pyridinbasen gegenüber dem Ammoniakgehalt anreichert und daraufhin das restliche Ammoniak mit Hypobromit zerstört.

Für die Bestimmung des Gehaltes von Sättigerschwefelsäure (aus den Sättigern der Gewinnung von Ammonsulfat aus dem Kokereigas) an Pyridinbasen entnimmt man dem Sättiger 200 *ccm*, neutralisiert diese mit Natronlauge, wobei etwa ausgeschiedenes Natriumsulfat durch Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder in Lösung gebracht wird, und verfährt im übrigen wie oben beschrieben ist. H. Brückner.

**Für die Untersuchung der Ölschiefer** hat J. Barlot[1]) folgenden Analysengang ausgearbeitet.

Die feingepulverte Probe des Ölschiefers wird durch Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei Raumtemperatur getrocknet und der Wassergehalt als Gewichtsverlust bestimmt. Durch nachfolgende Behandlung der Probe, zuerst mit Salzsäure und daraufhin mit Flußsäure, entfernt man die Carbonate und Silicate, so daß ein Rückstand verbleibt, der nur noch 4—5% Mineralbestandteile enthält. In ihm wird der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Mineralbestandteilen bestimmt, der Rest stellt den Sauerstoffgehalt dar.

H. Brückner.

**Casein.** Für die chemische Analyse des Caseins eignen sich nach einer Mitteilung von R. S. Snyder und H. C. Hansen[2]) am besten folgende Untersuchungsverfahren.

Die Wasserbestimmung erfolgt durch 24stündiges Erhitzen einer Probe im Vakuum auf 80°. Für die Bestimmung des Aschegehaltes wird die Caseinprobe zunächst mit 5 *ccm* einer 10%igen Calciumacetatlösung versetzt, das Ganze 20 Minuten lang stehengelassen und daraufhin langsam bis zu einer Höchsttemperatur von 650° im Muffelofen erhitzt. Vom Veraschungsrückstand ist der Calciumgehalt der Acetatlösung abzuziehen. Bei der Gesamtstickstoffbestimmung nach Kjeldahl läßt sich die Aufschlußdauer durch Zugabe von Selenoxychlorid bei Gasheizung auf

[1]) Compt. rend. **196**, 1116 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 409 (1933).

zwei, bei elektrischer Heizung auf 1 Stunde abkürzen. Für die Fettbestimmung werden sowohl mit der üblichen Methode der Ätherextraktion als auch mit der Babcock-Methode[1]) gleiche Ergebnisse erhalten.

Eine Methode zur Bestimmung der Schaumbildungsneigung von Casein haben C. W. Richards und L. W. Mc Fail[2]) beschrieben. Mischungen von Pigmenten und Casein zeigen je nach der Beschaffenheit des verwendeten Caseins eine wechselnde Neigung zur Schaumbildung, die in der Oberflächenbeschaffenheit von Streichpapieren zu Fehlern Anlaß gibt.

Zur Feststellung des Schaumbildungsvermögens werden bestimmte Mengen Casein und Kaolinpulver aufgeschlämmt und mit bestimmter Geschwindigkeit eine festgelegte Zeit stark gerührt. Daraufhin wird das spezifische Gewicht der Suspension bestimmt. Je niedriger dieses ist, um so mehr Luft hat die Suspension aufgenommen. H. Brückner.

**Korngrößenmessung.** Einen zusammenfassenden Überblick über die Kornzusammensetzung als Kenngröße staubförmigen Arbeitsgutes hat kürzlich H. W. Gonell[3]) gegeben. Für die Bewertung eines staubförmigen Arbeitsgutes ist die Kenntnis seiner Zusammensetzung von erheblicher Bedeutung. Das Siebverfahren ist nur für Körnungen größer als 60 $\mu$ anwendbar. Für alle Stoffe, die sich ohne Zuhilfenahme von Flüssigkeiten in Primärteilchen zerteilen lassen, eignet sich ferner die Windsichtung.

Die Schlämm- und Sedimentationsverfahren werden hauptsächlich in der Bodenkunde und in der Keramik angewendet. Die mikroskopische Ausmessung ist im allgemeinen nur für qualitative Untersuchungen und zur Feststellung der Grenzkorngrößen geeignet. Die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung findet nur in Sonderfällen bei hochdispersen Stoffen Anwendung.

Bei Anwendung der Trübungsmessung mittels des Zeissschen Stufenphotometers für Leimungsversuche haben H. Suida und H. Sadler[4]) festgestellt, daß bei genügender Verdünnung die Harzseifen vollkommen hydrolysiert sind und sämtliches Harz darin in freiem Zustand enthalten ist. Die Trübung des verdünnten Harzleimes ergibt somit einen quantitativen Aufschluß über den Harzgehalt der Seife. Bei anschließend durchgeführten Papierleimungsversuchen zeigte es sich, daß die Leimaufnahme durch Bestimmung des restlichen Harzgehaltes des Abwassers ermittelt werden kann. Es ist jedoch notwendig, die Bestimmung sofort, d. h. vor der Ausflockung des Harzes, vorzunehmen. Als optimale Alaunmenge wurde die gleiche Menge wie die an Harz gebundene ermittelt, höhere Alaunzugaben waren wirkungslos. H. Brückner.

[1]) E. Sutermeister „Casein and its industrial Applications", Chemical Catalog 1927; siehe hierzu auch das Verfahren von S. M. Babcock zur Fettbestimmung in der Milch, vergl. diese Ztschrft. **30**, 730 (1891). — [2]) Paper Trade Journ. **97**, 29 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1808 (1933). — [3]) Chem. Fabrik **6**, 227 (1933). — [4]) Papierfabrikant **31**, Sonder-Nr. S. 38 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2610 (1933).

**Zur Prüfung von verflüssigtem Butan auf seinen Gehalt an freiem Schwefel** wird nach einer Angabe von F. M. Clothier jun.[1]) eine Bombe, in die ein frisch polierter Kupferstreifen eingehängt wird, zur Hälfte mit flüssigem Butan gefüllt. Man erwärmt dann die Bombe 3 Stunden lang auf 50° C und kann aus der Intensität der Verfärbung der Kupferoberfläche den Gehalt an korrodierend wirkendem Schwefel erkennen. H. Brückner.

**Untersuchungen über die optimalen Bedingungen der Krystallisation von Rübenzucker** bei Anwesenheit von Verunreinigungen hat K. Sandera[2]) vorgenommen. Im Fall der behinderten Krystallisation wird nicht nur der zeitliche Beginn, sondern auch die Krystallform beeinflußt. H. Brückner.

## 4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

**L. Fresenius. P. Haas. R. Strohecker.**

**Literatur.** Fr. Rappaport, Mikrochemie des Blutes. Verlag von Emil Haim & Co., Wien und Leipzig 1935. Preis geb. RM. 16.80. Bei der zunehmenden Bedeutung, die eine eingehendere Untersuchung der Blutzusammensetzung in den letzten Jahren gewonnen hat, ist die vorliegende Zusammenstellung brauchbarer Mikromethoden lebhaft zu begrüßen. Auch der Chemiker kommt ja heute wesentlich häufiger als noch vor wenigen Jahren in die Lage, derartige Untersuchungen durchzuführen. Er wird im vorliegenden Buch einen zuverlässigen Ratgeber finden. L. Fresenius.

**Mikrochemie[3]).** Bestimmung von anorganischen Stoffen in tierischem Material. Zur Kupferbestimmung nach A. Emmerie[4]) wird das organische Material in einem Quarzkolben mit konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure[5]) zerstört. Nach Vertreibung der Salpetersäure und des $H_2SO_4$-Überschusses wird das Kupfer durch mehrtägige Elektrolyse in einer Quarzschale an einer Pt-Spirale abgeschieden, unter Erwärmung auf rund 70°. Die Abscheidung wird durch warme verdünnte Salpetersäure in die Schale hineingelöst, dann fügt man 1 Tropfen 0,1 n-Schwefelsäure zu und dampft die Salpetersäure ab. Nach Zusatz von etwa 1 *ccm* redestilliertem Wasser erwärmt man, spült quantitativ in ein 5 *ccm*-Reagensglas über und verfährt weiter, wie in diesem Bericht unter „Colorimetrie" angegeben worden ist[6]).

Ch. Benoit[7]) bestimmt Kupfer mikrocolorimetrisch unter Benutzung der Reaktion von G. Spacu[8]). Das feuchte oder trockene biologische Material wird, fein zerschnitten, in Kjeldahlkölbchen oder

---

[1]) Nat. Petrol. News **25**, Nr. 34, 42 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3944 (1933). — [2]) Chim. et Ind. **29**, Sonder-Nr. 6bis, 1147 (1933). — [3]) Fortsetzung des Berichtes in Heft 11/12 des vorigen Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **100**, 422 (1935). — [4]) Chem. Weekbl. **27**, 552 (1930); vergl. auch diese Ztschrft. **99**, 314 (1934). — [5]) Beide aus Quarzapparaten destilliert. — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **99**, 314 (1934). — [7]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **12**, 65 (1930); siehe auch J. Golse, Bull. soc. pharm. Bordeaux **69**, 247 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 132 (1933). — [8]) Vergl. diese Ztschrft. **64**, 330 (1924).

Porzellanschälchen mit einem $HNO_3$-$H_2SO_4$-Gemisch durch tropfenweisen Zusatz bis zur Entfärbung aufgeschlossen. Die Schwefelsäure wird bis auf kleines Volumen abgeraucht. Man nimmt mit etwa 50 *ccm* Wasser auf, kocht 15 Minuten, läßt abkühlen und filtriert. Das Filtrat räuchert man unter einer Glasglocke mit $NH_3$-Dämpfen und säuert es dann mit reiner Ameisensäure an. Man erhitzt auf etwa 70° und leitet ½ Stunde $H_2S$ ein. Der Niederschlag wird filtriert, mit $H_2S$-Wasser gewaschen und, noch feucht, im Quarzröhrchen mit $H_2SO_4$-$HNO_3$ aufgeschlossen. Man engt auf kleines Volumen ein, nimmt mit Wasser auf, dampft wieder ein, löst in 5 *ccm* destilliertem Wasser, neutralisiert genau mit einigen Tropfen Ammoniak (Phenolphthalein), säuert mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an, versetzt mit 3 *ccm* Ammonrhodanidlösung (10%ig) + 1 *ccm* Pyridin und schüttelt. Größere Cu-Mengen ergeben sofort Grünfärbung. Bleibt die Lösung farblos, so gibt man genau 1 *ccm* Chloroform zu, schüttelt und läßt über Nacht stehen. Die Färbung wird mit einer ebenso bereiteten Standardlösung verglichen.

Durch Ausführung in amylalkoholischer Lösung verschärfte William Douglas Mc Farlane[1]) die Mikrocolorimetrie des Kupfers in biologischem Material mittels der Reaktion von Th. Callan und J. A. R. Henderson[2]). Zur Bereitung der Reagenzien wird nur aus Glas redestilliertes Wasser verwendet. Alle Reagenzien werden auf Cu geprüft. Die Natronlauge wird aus kupferfreiem Natrium bereitet. Amylalkohol nur purissimum Merck[3]). Na-Diäthylcarbamat Eastman Kodak Co. Kupferstandardlösung: 0,3928 *g* $CuSO_4.5\,H_2O$ werden unter Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure in Wasser gelöst und zum Liter aufgefüllt. (1 *ccm* = 0,1 *mg* Cu.) Für die Versuche wird meist eine 10fach verdünnte Lösung verwendet, unter Zusatz derselben Arten und Mengen von Reagenzien wie zur Probelösung [6 n-Salzsäure; $Na_4P_2O_7$ oder $NH_4OH$[4])]. Es werden nur Vitreosil- und Porzellanschalen verwendet, die nach C. A. Elvehjem und C. W. Lindow[5]) auf Cu-Freiheit geprüft sind. Die Bestimmung wurde vorgenommen: 1. Im Blut: 3—10 *ccm* Blut samt Glasstäbchen werden auf dem Wasserbad trockengedampft. Man verascht ohne Entfernung des Stäbchens bei 300—400° in einem Muffelofen mindestens 12 Stunden[6]). Nach Abkühlenlassen wird die Asche mit 1—2 *ccm* Salpetersäure befeuchtet, letztere über kleiner Flamme verjagt und die Schale kurz in die Muffel gestellt. Ist die Asche noch nicht weiß bis rötlich, so wird die Behandlung mit Salpetersäure wiederholt. Man löst in 2—5 *ccm* 6 n-Salzsäure unter Erwärmen und bringt mit einigen *ccm* Wasser in einen 25 *ccm*-Stöpselcylinder, setzt

[1]) Biochem. Journ. **26**, 1022 (1932). — [2]) Analyst **54**, 650 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 138 (1930); siehe auch F. Grendel, Pharm. Weekbl. **67**, 1345 (1930); vergl. diese Ztschrft. **97**, 47 (1934). — [3]) $CHCl_3$ und $CCl_4$ waren unbefriedigend. Siehe dagegen F. Grendel, Anm. 2. — [4]) Eisen: William Douglas Mc Farlane, Hugh Lehman Fulmer und Thomas Hughes Jukes, Biochem. Journ. **24**, 1611 (1930); Pyrophosphat: Dieselben; D. L. Drabkin und C. St. Waggoner, Journ. of Biol. Chem. **89**, 51 (1930). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **81**, 435 (1929); vergl. auch diese Ztschrft. **88**, 455 (1932). — [6]) Siehe Amos W. Peters, Journ. of Physiol. **44**, 131 (1912).

je nach Blutmenge 1—5 *ccm* gesättigte $Na_4P_2O_7$-Lösung zu und läßt aus einer Bürette konz. Ammoniak bis zur Lackmusalkalität zulaufen. Der Cylinder (Standard ebenso) kommt auf 15 Minuten in ein Wasserbad von 80° und wird dann abgekühlt. Geringe weiße Fällung tritt erst bei größeren Blutproben auf (ungefähr 10 *ccm*) und stört nicht. (Will man das Eisen gänzlich entfernen, so wird ein aliquoter Teil der Aschenlösung in einem 15 *ccm*-Zentrifugenglas mit überschüssigem konz. Ammoniak versetzt. Man erhitzt 15 Minuten im Wasserbad, zentrifugiert, bringt das Überstehende in den Stöpselcylinder, löst die Fällung neuerlich in der Wärme in 6 n-Salzsäure, fällt das Ferrihydroxyd wieder, zentrifugiert, vereinigt das Überstehende mit der Hauptmenge im Stöpselcylinder und macht den Farbvergleich.) In jeden Cylinder gibt man 1 Tropfen 40%ige Natronlauge, 5 *ccm* Amylalkohol (genau gemessen) und 0,5 *ccm* einer 2%igen Carbamatreagenslösung. Man schüttelt etwa 1 Minute nicht zu heftig. Die Amylalkoholschicht wird abpipettiert und durch ein 2,5 *ccm*-Filter in ein trockenes, reines Probierglas filtriert. Nach 30 Minuten langem Stehen wird die Amylalkoholschicht klar und im Mikro-Duboscq-colorimeter verglichen. 2. In defibriniertem Ochsenblut: Zu 3 *ccm* Blut im 100 *ccm*-Kjeldahlkolben werden 2 *ccm* konz. Schwefelsäure und 1 *ccm* 60%ige Perchlorsäure zugesetzt. Man digeriert bis zum Aufhören des Schäumens und setzt noch 2mal je 1 *ccm* 60%ige Perchlorsäure zu, bis die weißen Dämpfe verschwunden sind und die lichtgelbe Flüssigkeit sehr langsam kocht. Das Eisen wird mit $Na_4P_2O_7$ entfernt. Weniger genau als 1. — In krystallisiertem Hämoglobin analog. — 3. In Kuhmilch[1]): Von Milch (in Glasbehälter gemolken) werden Proben von 100—300 *ccm* auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird im Muffelofen verascht (s. 1.), die Asche in 10 *ccm* 6 n-Salzsäure gelöst, die Lösung mit 40 *ccm* Wasser in einen 100 *ccm*-Glasstöpsel-Erlenmeyerkolben gespült, auf 80° erwärmt und während des Erkaltens 15 Minuten mit $H_2S$ gesättigt[2]). Man läßt verschlossen 24 Stunden stehen, saugt das Kupfersulfid auf ein Jenaer Filterplättchen, das in einer Saugeprouvette steckt, wäscht mit einigen *ccm* $H_2S$-Wasser und verwirft das Filtrat. Man mißt 2 *ccm* 10%ige Schwefelsäure und 1 *ccm* gesättigtes Bromwasser in den Erlenmeyerkolben, läßt die erhaltene Lösung auf den Niederschlag auf der Filterplatte 15 Minuten unter Rühren einwirken, ohne zu saugen und saugt schließlich ab. Nach 4maligem Waschen von Kolben und Filter mit je 1 *ccm* Wasser kocht man den Bromüberschuß über kleiner Flamme weg und setzt 40%ige Natronlauge bis zur eben alkalischen Reaktion (Phenolphthalein) zu. Colorimetrie wie oben. Standard: In ein Probierglas bringt man eine aliquote Menge Kupferstandardlösung (gewöhnlich 0,01 *mg/ccm*), 2 *ccm* 10%ige Schwefelsäure und 1 *ccm* Bromwasser, dessen Überschuß weggekocht wird. 4. In Rattenleber[3]): Rund 1 *g* Leber (nötigenfalls nur 0,25 *g*) wird verascht, die Asche in 5 *ccm* 6 n-Salzsäure unter Erwärmen

[1]) Siehe auch H. L. Keil und Victor E. Nelson, Journ. of. Biol. Chem. **93**, 49 (1931). — [2]) Siehe Elvehjem und Lindow, a. a. O. — [3]) Ausgeführt von R. C. Hamilton.

gelöst. Dazu kommen 3 *ccm* gesättigte $Na_4P_2O_7$-Lösung und 3 *ccm* Amylalkohol.

An Stelle der Methode von A. Neumann[1]) schlägt Johann Straub[2]) folgende Bestimmung für weniger als 0,05 *mg* Eisen vor: Zu der Probelösung (8—9 *ccm*) in einem 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben fügt man 2—3 Tropfen konz. Salzsäure und 1—2 *g* KJ und titriert binnen 1 bis 2 Minuten mit 0,002 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung (1 *ccm* entspricht 0,1117 *mg* Fe). Sollte innerhalb 3 Minuten Nachbläuung eintreten, so setzt man $Na_2S_2O_3$ bis zur Entfärbung zu und betrachtet die Titration als beendet. Zu dieser Bestimmung werden getrocknete, feingepulverte Schilddrüsen nach einer der folgenden Methoden aufgeschlossen: a) 0,5 *g* werden in eine Pt-Schale eingewogen und im elektrischen Ofen verbrannt. Die kohlefreie Asche wird in 2—3 *ccm* konz. warmer Salzsäure gelöst, die Lösung in ein flaches Porzellanschälchen gespült. Man gibt 2—3 Tropfen Perhydrol zu, bedeckt anfangs mit einem Uhrglas und dampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit 2—3 Tropfen konz. Salzsäure durchfeuchtet und mit 8—9 *ccm* Wasser in den Titrierkolben gespült, s. oben. b) 0,5 *g* werden in einen 100 *ccm*-Kjeldahlkolben eingewogen und mit 8—10 *ccm* rauchender Salpetersäure zuerst vorsichtig, dann stärker, bis zur Verkohlung erhitzt. Nach Erkalten werden weitere 2—3 *ccm* rauchender Salpetersäure zugesetzt. Man dampft die Säure 2—3mal ab, bis der Rückstand schneeweiß ist. Nach Zusatz von 10—12 *ccm* konz. Salzsäure erwärmt man gelinde, spült in das flache Porzellanschälchen und verfährt weiter nach a.

Mit Hilfe der von Paul L. Kirk[3]) beschriebenen Apparatur arbeiten R. P. Miller und Paul L. Kirk[4]) die Serumcalciumbestimmung von B. Kramer und F. F. Tisdall[5]) und die Titrationsmethode von P. L. Kirk und C. L. A. Schmidt[6]) auf Ultramikromaßstab um (0,025 bis 0,1 *ccm*), ohne Verlust an Genauigkeit. Ausführung: Die Probe wird mit der Spritzenpipette in ein Stielgefäß (a. a. O.) unter einmaligem Nachspülen der Pipette mit Wasser abgemessen. Man fügt gesättigte Ammonoxalatlösung zu, ungefähr das gleiche Volumen wie die ursprüngliche Probe. Während Fällung und Digestion wird mit dem Schwingungsrührer, am besten auf dem Titriertisch, gerührt. Man mischt auf der Mikroheizplatte noch einige Minuten durch. Verdampfungsverluste beim Digerieren werden durch einige Tropfen Wasser ersetzt. Man läßt, vor Staub geschützt, ½ Stunde stehen und saugt auf Saugfilter (a. a. O.) ab. Dessen Plättchen ist mit nach Kirk und Schmidt präpariertem Asbest bekleidet. Ohne gänzliches Aufheben des Vakuums wird das Filter senkrecht in das Fällungsgefäß neben den Tropfen gestellt. Man saugt fast

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **37**, 115 (1902); **43**, 32 (1904); vergl. diese Ztschrft. **60**, 136 (1921). — [2]) Mikrochemie **14**, 251 (1934). — [3]) Mikrochemie **14**, 1 (1934); vergl. diese Ztschrft. **99**, 311 (1934). — [4]) Mikrochemie **14**, 15 (1934). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **47**, 475 (1921); vergl. auch diese Ztschrft. **74**, 151 (1928). — [6]) Journ. of Biol. Chem. **83**, 311 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 256 (1930); siehe auch P. L. Kirk und E. G. Moberg, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 95 (1933); vergl. diese Ztschrft **96**, 374 (1934).

ganz ab und wäscht 3—6mal durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak [(1:6), mit $Ca(OOC)_2$ gesättigt und filtriert]. Nach Trockensaugen wird das Vakuum aufgehoben und die Fällung in einem Tropfen 2 n-Schwefelsäure gelöst. Die Asbestschicht wird mit einem Tropfen dieser Säure entfernt, mit weiteren Anteilen wird die Filterschicht abgespült. Dann stellt man die Lösung auf das Mikrowasserbad und beides auf den Titriertisch. Knapp unterhalb des Siedepunkts titriert man aus der Capillarbürette mit 0,01—0,05 n-$KMnO_4$-Lösung[1]) bei Verwendung des Wechselstromrührers. Sobald sich der $KMnO_4$-Faden langsamer entfärbt, setzt man ein winziges Diphenylaminkryställchen zu und titriert bis zur Blauviolettfärbung. — Serum, Plasma und anderes biologisches Material: Serum wird zentrifugiert, Blut läßt man vorher im Zentrifugenrohr gerinnen. Probenahme und Spülung der Pipette wie oben. Gesättigte $(NH_4)_2(OOC)_2$-Lösung, das gleiche Volumen wie das ursprüngliche Serum, wird unter Rühren in der Kälte zugesetzt. Man läßt ohne Erwärmung ½—1 Stunde stehen und setzt kein Ammoniak zu. Unmittelbar vor der Filtration (mit Asbest) wird etwa 5mal mit Wasser verdünnt. Sonst wie oben (0,01 n-$KMnO_4$-Lösung). Bestes Volumen bei Serum 50 *cmm*, entspricht 5 $\gamma$ Ca in der Probe. 1 *cmm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung entspricht 0,2 $\gamma$ Ca. Fehler bei biologischen Flüssigkeiten $\pm$ 3%.

P. Wenger, Ch. Cimerman und P. Borgeaud[2]) schlagen folgende titrimetrische Mikrocalciumbestimmung vor: 2 *ccm* Serum werden in einem Pt-Tiegel zur Trockne verdampft, dann, zuerst vorsichtig, mittels Teclubrenners verascht. Man nimmt mit 2 Tropfen konz. Salzsäure und 2—3 *ccm* dest. Wasser auf und gießt unter sorgfältigem Nachspülen in einen Mikrobecher. Nach Zusatz eines Tropfens Methylrot macht man mit konz. Ammoniak alkalisch und säuert mit 4%iger Essigsäure bis zur Rosafärbung an ($p_H = 5$). Nach Einstellen in ein kochendes Wasserbad setzt man 0,5 *ccm* gesättigte $NH_4$-Oxalatlösung zu, läßt 1 Stunde stehen, filtriert durch Porzellan-, besser durch Asbest-Glasfilterstäbchen und wäscht 3mal mit 2 *ccm* 2%igem Ammoniak bei mäßigem Saugen. Man gibt 5 *ccm* 20%ige Schwefelsäure in den Becher, bringt ihn in ein Wasserbad von 70° und titriert mit 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung bis zur leichten, bei 70° im Wasserbad 1 Minute bestehenbleibenden Rosafärbung. Vom $KMnO_4$-Volumen wird 0,01 *ccm* abgezogen. Bei genau gestellter $KMnO_4$-Lösung gibt die Anzahl *ccm* $\times$ 100 direkt den Ca-Gehalt in *mg/l* Serum. Die gravimetrischen Methoden von Fr. Emich[3]) und Robert Strebinger[4]) wurden für Präzisionsbestimmungen in der Asche von 2—3 *ccm* Serum gleichfalls als geeignet befunden. Bei Emichs Methode muß man die von F. Kohlrausch[5]) angegebene Löslichkeitskorrektur (+ 5,6 *mg* Ca-Oxalat/Liter Wasser) anbringen. Bei Strebingers Methode muß man mit 4 *ccm* mit Ca-Oxalat gesättigtem Wasser und 1 *ccm* Wasser

[1]) Stammlösung 0,05 n. — [2]) Mikrochemie **14**, 141 (1934); wertvolle Einzelheiten und Experimentell-Kritisches im Original. — [3]) Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 130 (1931). — [4]) Mikrochemie Pregl-Festschrift, S. 321 (1929); vergl. auch diese Ztschrft. **87**, 52 (1932). — [5]) Ztschrft. f. physik. Chem. **50**, 355 (1904).

waschen. Zur klinischen Anwendung sind die gravimetrischen Methoden zu umständlich.

Kleinste Mengen von Magnesium in biologischem Material bestimmt Konrad Lang[1]) mit Tropäolin 00[2]) in Abwesenheit von Eiweiß und Calcium (Löslichkeit der Fällung 1:10000000). Ausführung: 2 *ccm* Serum werden mit 1 *ccm* Wasser verdünnt und mit 1 *ccm* gesättigter Ammonoxalatlösung versetzt. Nach einigem Stehen wird vom Ca-Oxalat abzentrifugiert. Man pipettiert 3 *ccm* Zentrifugat in einen 10 *ccm*-Meßkolben und setzt je 2 *ccm* 10%ige $Na_2WO_4$-Lösung und 0,67 n-Schwefelsäure zu. Man füllt mit Wasser auf. Nach Filtrieren oder Zentrifugieren werden je 4 *ccm* Zentrifugat in ein 10 *ccm*-Zentrifugenglas pipettiert. Die Zentrifugengläser kommen in ein kochendes Wasserbad. In der Hitze wird mit 2 *ccm* frisch filtrierter, gesättigter Tropäolinlösung versetzt. Durch Kühlen in Eiswasser bringt man das Mg-Salz des Tropäolins zum Krystallisieren. Nach etwa 1 Stunde zentrifugiert man, saugt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht etwa 4mal mit je 4 *ccm* Wasser. Der Niederschlag wird im Zentrifugenglas in 4 *ccm* konz. Schwefelsäure gelöst. Die rotviolett gefärbte Säure wird unter Nachspülen in einen 50 *ccm*-Meßkolben gegossen. Nach Auffüllen wird a) photometriert oder b) colorimetriert. Die Farbe bleibt stundenlang unverändert. a) Stufenphotometer mit Filter S 53. (Extinktionskoeffizient für 24,3 $\gamma$ Mg = 2,593). b) Colorimetrie gegen ebenso behandelten Standard (1 *ccm* einer 0,001 n-Mg-Lösung = 12,2 $\gamma$). Hinweis für die Berechnung: Nach der gegebenen Vorschrift wird die in 0,6 *ccm* Serum enthaltene Mg-Menge bestimmt. Bestimmungsgrenze: 1—2 $\gamma$ Mg/*ccm* bei einem Fehler von $<5\%$. Die Methode ist auch makrogravimetrisch anwendbar.

Die Kaliummikrobestimmung führt A. Leulier[3]) als Modifikation der Methoden von B. Kramer[4]) und B. Kramer und F. F. Tisdall[5]) in der Kälte und nach Unlöslichmachen des Kobalts aus. Reagenzien: 1. Na-Kobaltinitritlösung nach E. Biilmann[6]); fallweise bereitete Lösung von je 1 *g* Salz in 5 *ccm* 1%iger Essigsäure. 2. Waschflüssigkeiten: a) 12 *ccm* 95%iger Alkohol, 12 *ccm* Äther, 4 *ccm* Eisessig, 6 *ccm* dest. Wasser. b) 10 *ccm* 95%iger Alkohol, 10 *ccm* Äther. c) Reiner Äther. 3. 5%ige Na-Phosphatlösung. 4. 25%ige Schwefelsäure. 5. Farblose 10%ige KJ-Lösung. 6. 3%ige $KMnO_4$-Lösung, zur Analyse 1:10 oder 1:5 verdünnt. 7. 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung, fallweise aus 0,1 n-Lösung hergestellt. Ausführung für 0,1—5 *mg* K je 3—4 *ccm*: Die Probe wird im Zentrifugenrohr mit so viel Na-Kobaltinitritlösung versetzt, daß die Endkonzentration an $Na_3[Co(NO_2)_6]$ 1:20 beträgt. Nach Schütteln läßt man im streng senkrechten Rohr 30 Minuten absitzen. Nach 5 Minuten scharfen Zentrifugierens wird dekantiert und die Fällung mit 5 *ccm* der Lösung a aufgewirbelt. 3 Min. zentrifugieren und Überstehendes dekan-

[1]) Biochem. Ztschrft. **253**, 215 (1932). — [2]) Siehe color. Bestg. Jan Zahradníček, Biochem. Ztschrft. **191**, 61 (1927). — [3]) Bull. de la soc. de chim. biol. **15**, 158 (1933). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **41**, 263 (1920); vergl. diese Ztschrft. **90**, 146, 403, 417 (1932). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **46**, 339 (1921); vergl. diese Ztschrft. **90**, 403 (1932). F. F. Tisdall und B. Kramer, Journ. of Biol. Chem. **48**, 1 (1921). — [6]) Diese Ztschrft. **39**, 284 (1900).

tieren, was 2mal mit a, 1mal mit b, 1mal mit c wiederholt wird. Nach freiwilligem Abdunsten des Äthers setzt man 5—10 *ccm* Na-Phosphatlösung zu, wirbelt mit Glasstab auf, der bis zum Ende der Arbeit im Rohr bleibt. Die gelbe Fällung weicht nach 5 Minuten Stehens im kochenden Wasserbad einer braungelben Trübung von Co-Phosphat. Nach Abkühlung kann man die Nitrite a) nach Zentrifugieren und Entnahme einer aliquoten Menge Hydrolysenflüssigkeit, b) besser im ganzen Flüssigkeitsvolumen ohne Entfernung des Co-Phosphats bestimmen. Hydrolysenflüssigkeit samt Waschwässern (Ges. Vol. 15—20 *ccm*) wird in ein Becherglas geleert, das 20 *ccm* $KMnO_4$-Lösung (Stammlösung 1:10 verdünnt) und 1 *ccm* Schwefelsäure enthält. Man rührt, fügt nach 30 Minuten 3 *ccm* KJ-Lösung zu und titriert mit 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Die $KMnO_4$-Lösung ist unter denselben Bedingungen gestellt. Verbraucht der Blindversuch N *ccm* $Na_2S_2O_3$-Lösung, die Probe N′ *ccm*, so enthält die Probe [(N—N′) . 0,065] *mg* K. Bei Proben mit mehr als 1 *mg* K verwendet man stärkere $KMnO_4$-Lösungen und titriert mit 0,02 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Fehler $\pm$ 3%. 8 Bestimmungen in 2 Stunden ausführbar. Bei Serum und anderen Körperflüssigkeiten geht Entweißung mit Trichloressigsäure voraus. Der Säureüberschuß wird mit $Li_2CO_3$ neutralisiert. Feste organische Stoffe, z. B. Muskel, werden nach L. Lematte, G. Boinot und E. Kahane[1]) mit $HNO_3$—$HClO_4$ verascht, mit der Änderung, daß man nach dem ersten Zentrifugieren zu $^2/_3$ abpipettiert, 5—6 *ccm* Wasser zusetzt, zentrifugiert und gründlich abhebert.

Bei der colorimetrischen Mikrobestimmung des Chlor-Ions von Ricardo Calatroni und Emilio Tschopp[2]) wird die nach O. Folin und Hsien Wu[3]) enteiweißte organische Flüssigkeit heiß mit überschüssiger gestellter $AgNO_3$-Lösung behandelt. Man zentrifugiert das Chlorsilber ab und behandelt einen aliquoten Teil des Überstehenden mit Gelatine als Schutzkolloid und $H_2S$-Wasser. Das kolloide Silbersulfid wird colorimetriert.

Die Chloridbestimmung von N. Berend[4]) hat vor den Methoden nach dem Mohr-Prinzip[5]) den Vorzug, daß in klarer Lösung und mit 6facher Genauigkeit titriert wird.

H. J. van Giffen[6]) verwendet als Aufschlußmittel zur Mikrojodbestimmung in Schilddrüsen und anderen organischen Materialien entweder das Carbonat-Nitratgemisch nach Andrew Hunter[7]) oder das der F. I. P.-Vorschrift[8]). Arbeitsweise: Ungefähr

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **5**, 325 (1927); vergl. diese Ztschrft. **75**, 72 (1928). — [2]) Biochem. Ztschrft. **208**, 274 (1929). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **41**, 367 (1920); vergl. diese Ztschrft. **66**, 208 (1925). — [4]) Biochem. Ztschrft. **252**, 362 (1932); vergl. diese Ztschrft. **99**, 157 (1934). — [5]) Z. B. St. Rusznyák, Biochem. Ztschrft. **114**, 23 (1920). — [6]) Pharm. Weekbl. **70**, 910 (1933); siehe auch L. von Cholnoky, Pharm. Zentralhalle **65**, 457 (1924); vergl. diese Ztschrft. **68**, 64 (1926). — [7]) Journ. of Biol. Chem. **7**, 321 (1910); vergl. diese Ztschrft. **51**, 788 (1912). (138 Teile $K_2CO_3$, 106 Teile $Na_2CO_3$, wasserfrei, 75 Teile $KNO_3$.) — [8]) 25 Teile $KNO_3$, 35 Teile $Na_2CO_3$ wasserfrei, 46 Teile $K_2CO_3$. (Bulletin de la Fédération Internationale Pharmaceutique, (F. I. P.) **130** année, No. 1 (1932). (2 Makromethoden).

50 *mg* Schilddrüsenpulver werden auf 0,1 *mg* genau in einem tarierten Reagensglasunterteil (50 × 14 *mm*) gewogen. Man fügt 800 *mg* Aufschlußmittel zu, mischt und gibt obenauf 200 *mg* Aufschlußmittel. Man erhitzt die untere Röhrchenhälfte 3—4 Minuten in einer schwach leuchtenden Tecluflamme bis zur rein weißen Schmelze, löst diese nach L. v. Cholnoky in einem Jenaer 300 *ccm*-Kochkolben, versetzt mit 3,5 *ccm* frischem Bleichwasser[1]), 5 *ccm* 25%iger Phosphorsäure und etwas Bimssteinpulver, bedeckt den Kolben mit Stielkugel und kocht den Chlorüberschuß weg. Nach Kühlung und KJ-Zusatz titriert man mit 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung aus Mikro- oder mit 0,0005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung aus Makrobürette. Gegebenenfalls wird ein Blindwert für Reagenzien abgezogen. (Auch für andere organische Jodverbindungen vorgeschlagen.)

Eine Mikrophosphatbestimmung, die mit der P-Bestimmung von Hans Lieb und Oskar Wintersteiner[2]) vieles gemeinsam hat, stammt von Friedrich Holtz[3]). Man zersetzt mit $H_2SO_4$-$HNO_3$-Gemisch, fällt nach Verdünnung mit salpetersaurer $NH_4NO_3$-Lösung heiß mit saurem Sulfat-Molybdänreagens und läßt eine Stunde im Wasserbad von 60°. Nach Abfiltrieren durch Porzellanfiltertiegel wird der Niederschlag in $(NH_4)_2CO_3$-Atmosphäre bei 145—155° getrocknet. P-Gehalt: 1,468 %. Man wägt den Tiegel zuerst mit Niederschlag, dann nach dessen Herauslösung mit Alkali.

Theodore Kuttner und L. Lichtenstein[4]) verbesserten die Stannochlorid-Molybdänsäuremethode von Theodore Kuttner und Harriet R. Cohen[5]) zur Bestimmung des anorganischen Phosphors in physiologischen Substanzen. Reagenzien: 1. Molybdänsäure-Schwefelsäure: a) Schwefelsäure, 10 n oder wie folgt: 282 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) werden in etwa 600 *ccm* dest. Wasser gegossen, gekühlt und in einem Meßkolben zum Liter aufgefüllt. b) 7,5%ige $Na_2MoO_4$-Lösung (aus Kahlbaumpräparat). In Schliff-Flaschen getrennt aufbewahrt, sind a und b unbegrenzt haltbar. (Für Analysenserien können sie, wie folgt, vermischt werden: 1 Vol. a wird mit 2 Vol. aq. dest. verdünnt; abkühlen lassen und in 1 Vol. b gießen.) 2. Stannochloridstammlösung: 10 *g* $SnCl_2$ werden in 25 *ccm* konz. Salzsäure gelöst. In brauner Schliff-Flasche kühl aufbewahren. Am besten alle 4—6 Wochen frisch. Nur vor Gebrauch 1 Teil Stammlösung in 200 Teilen aq. dest. lösen. 3. Phosphatstandards. Stammlösung: 0,4394 *g* trockenes Monokaliumphosphat werden zum Liter gelöst und mit einigen Teilen $CHCl_3$ versetzt. (1 *ccm* = 0,1 *mg* P). Standard I: 3 *ccm* Stammlösung auf 100 *ccm*; Standard II: 6 *ccm* Stammlösung auf 100 *ccm*. Ausführung: 5 *ccm* einer Probelösung

[1]) In einem kalibrierten Reagensrohr werden 15 *ccm* Wasser mit 850 *mg* $Ca(OCl)_2$ geschüttelt, dazu fügt man 6 *ccm* 2 n-$Na_2CO_3$ (Pharmakopöe-Reagens) und 4 *ccm* Wasser, schüttelt wieder, läßt einige Minuten absitzen und filtriert. — [2]) Mikrochemie 2, 78 (1924); vergl. diese Ztschrft. **71**, 119 (1927) und F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 173 (1930); siehe auch R. Kuhn, Ztschrft. f. physiol. Chem. **129**, 64 (1923). — [3]) Biochem. Ztschrft. **210**, 252 (1929). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **86**, 671 (1930). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **75**, 517 (1927); vergl. diese Ztschrft. **87**, 50 (1932).

von 0,25—1,0 *mg* P/100 *ccm* kommen in ein auf 5 und 10 *ccm* graduiertes Probierglas, 5 *ccm* jedes Standards in ebensolche Gläser (I = 0,015, II = 0,03 *mg* P). In jedes Rohr gibt man 4 *ccm* Molybdänschwefelsäure, mischt[1]), fügt je 1 *ccm* verdünntes $SnCl_2$-Reagens zu und kehrt sofort 1—2mal um. Man vergleicht sofort oder nach 2 Stunden im Cylinder- oder Komparatorcolorimeter.

S. Ranganathan[2]) findet, daß hierbei $(NH_4)_2MoO_4$ dem Na-Salz vorzuziehen ist.

M. Giani[3]) führt Mikrophosphorbestimmungen nach Cyrus H. Fiske und Yellapragada Subbarow[4]) (P-Gehalt: 2—64 $\gamma$/10 *ccm*) im Pulfrichphotometer statt im Dubosqcolorimeter aus. (Z. B. im Kaninchenplasma.)

Die Schnell-Halbmikrobestimmung des Phosphors in organischem Material führt A. Vila[5]) wie folgt aus: 0,3—0,4 *g* trockener organischer Substanz werden mit 20—40 *mg* Alkalihydroxyd oder -carbonat verascht (5 Minuten). Nötigenfalls wird von Kiesel- und Arsensäure getrennt. Man fällt das Phosphat mit wenigstens gleichem Volumen von saurem Molybdatreagens[6]), kocht 10 Minuten und bringt alles in ein Zentrifugenglas mit 6 *cm* langem Ende von 2 *mm* Durchmesser für 0,5 bis 2 *mg* P, von 1,2 *mm* Durchmesser für 0,2—0,9 *mg* P. (Fallweise dritter, kleinerer Satz.) Man zentrifugiert 5 Minuten bei 3000 Umdr./Min. und liest gegen Millimeterpapier ab. Die P-Werte werden einer Eichkurve entnommen. Fehler $\pm$2,5%. Wird nicht von Kieselsäure und Arsen getrennt, so dauert die Bestimmung höchstens eine Stunde. P. Haas.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

**Untersuchung von Cholesterin.** A. Santos Ruiz und Isabel Torres[7]) haben mehrere Methoden zur Bestimmung von Cholesterin miteinander verglichen. Geprüft wurden die Methoden von W. Autenrieth und A. Funk[8]), W. R. Bloor[9]) Grigaut[10]) und V. C. Myers und Emma L. Wardell[11]). Die zuletzt genannte Methode gibt die besten Ergebnisse. Nur wenig schlechter ist die einfachere Grigautmethode. Die anderen Verfahren erfassen nur 81—86% der theoretischen Cholesterinmenge. Gleichfalls mit der Bestimmung des Cholesterins hat sich H. Patzsch[12]) befaßt. Der Verfasser behandelt die gravimetrische, die titrimetrische und die colorimetrische Bestimmung.

[1]) Man kann auch jedes Röhrchen mit 1 *ccm* 10 n-$H_2SO_4$, 2 *ccm* aq. dest. versetzen, mischen, 1 *ccm* 7,5%ige $Na_2MoO_4$-Lösung zufügen und umkehren. — [2]) Indian Journ. Med. Research **18**, 109 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 3061 (1930); Th. Kuttner und H. R. Cohen, a. a. O. — [3]) Gazz. chim. ind. appl. **15**, 432 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 88 (1934). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **66**, 375 (1925); vergl. diese Ztschrft. **85**, 110 (1931). — [5]) Compt. rend. **198**, 657 (1934); siehe auch H. v. Jüptner, Oesterr. Berg- u. Hüttenw. **43**, 203 (1895); durch Chem. Zentrbl. **66**, I, 1081 (1895). — [6]) 1 Liter enthält 20 *g* $(NH_4)_2MoO_4$, 50 *ccm* $H_2SO_4$, 340 *g* $NH_4NO_3$. — [7]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **31**, 370 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2167 (1933). — [8]) Münch. med. Wochenschrft. **60**, 227 (1913). — [9]) Journ. of Biol. Chem. **24**, 227 (1916). — [10]) Compt. rend. Scéances Soc. Biol. Filiales Associées **60**, 227 (1910). — [11]) Journ. of Biol. Chem. **36**, 147 (1918). — [12]) Pharm. Zentralhalle **75**, 98 (1934).

Als gravimetrische Methode wird die Arbeitsweise von O. Mühlbock und C. Kaufmann[1]) beschrieben (Digitonidverfahren): In einem Vorversuch bestimmt man zunächst die optimale Digitoninmenge, indem man zu 10 *ccm* der alkoholischen Cholesterinlösung 5, 7,5, 10 *ccm* alkoholische Digitoninlösung (1%) zusetzt und über Nacht stehen läßt. Dann wird durch ein Mikrofilter abgenutscht und bei 90—100° bis zur Konstanz getrocknet. Gewogenes Cholesterin-Digitonid $\times 0{,}2431 =$ gefundene Cholesterinmenge. Zur Bestimmung der Cholesterinester gibt man zu der alkoholischen Lösung (25 *ccm*) etwa 1,0 *g* metallisches Natrium und hält zur Verseifung des Fettes 4 Stunden auf dem elektrisch geheizten Sandbad im Sieden. Nach Zusatz von 75 *ccm* Wasser wird 3 Stunden in einem Extraktionsapparat ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, vom Äther befreit, verdampft, der Rückstand in 10 *ccm* Alkohol gelöst. In dieser Lösung fällt man das Digitonid wie oben beschrieben. Zur Cholesterinbestimmung in Blut und Serum werden 10 *ccm* Substanz in die 25fache Menge einer Alkohol-Äther-Mischung (3:1) gegeben. Nach einigen Stunden wird abfiltriert und mit Alkohol-Äther gewaschen. Die das Cholesterin enthaltende Alkohol-Ätherlösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Äther extrahiert, der Ätherauszug verdunstet und der Rückstand in Alkohol gelöst. Alsdann fällt man das freie Cholesterin in der oben beschriebenen Weise als Digitonid aus. Zur Bestimmung der Ester extrahiert man das Filtrat vom Digitonidniederschlag mit Äther, verdampft den Äther teilweise, gibt zum Rückstand Alkohol zu, verjagt jetzt die letzten Ätherreste und verseift nunmehr wie oben. — Man kann auch so vorgehen, daß man das freie Cholesterin und das Gesamtcholesterin nach Verseifung bestimmt und aus der Differenz die Ester ermittelt. — Die titrimetrischen Bestimmungsmethoden beruhen auf der Ausfällung des Cholesterins als Digitonid und auf der Oxydation dieser Verbindung durch Chromsäure-Schwefelsäurelösung. Der Chromsäureüberschuß wird jodometrisch zurücktitriert. Man kann auch die Cholesterinlösung nach F. Rappaport und R. Klapholz[2]) mit einem Überschuß an Digitoninlösung von bekanntem Gehalt versetzen und den Überschuß an Digitonin nach Abspaltung der daran geknüpften Hexosemoleküle titrimetrisch feststellen. Hierzu versetzt man 1 *ccm* der zu prüfenden Cholesterinlösung in einem graduierten Reagensglas mit 3 *ccm* Digitoninlösung, stellt 5 Minuten in ein siedendes Wasserbad, kühlt auf Handwärme ab und fügt unter Schütteln 2 *ccm* 50° warmes Wasser zu. In gleicher Weise wird ein Blindversuch angesetzt. Die Reagensröhren läßt man über Nacht im Dunkeln stehen. Man füllt dann auf 12 *ccm* auf, filtriert und gibt zu 10 *ccm* des Filtrates 1 *ccm* Schwefelsäure. Probe und Blindversuch hydrolysiert man nun 2 Stunden im Dampftopf, und zwar in bedecktem Zustand. Hierauf neutralisiert man mit 2 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein und setzt 4—5 *ccm* einer Mischung von folgenden beiden Lösungen zu: 1. 4,2 *g* Ferricyan-

[1]) Biochem. Ztschrft. **233**, 222 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 440 (1933). — [2]) Biochem. Ztschrft. **258**, 467 (1933); vergl. diese Ztschrft. **94**, 443, 444 (1933).

kalium zu 1000 *ccm* in Wasser gelöst, 2. 84,1 *g* sekundäres Kaliumphosphat +28,0 *g* tertiäres Kaliumphosphat zu 1000 *ccm* gelöst. Man kocht dann 15 Minuten im Wasserbad, läßt erkalten, fügt 2 *ccm* Zinksulfat-Jodkaliumlösung hinzu, säuert mit 2 n-Salzsäure an und titriert das ausgeschiedene Jod mittels 0,005 n-Thiosulfatlösung. 1 *ccm* 0,005 n-Thiosulfatlösung = 0,115 *mg* Cholesterin. Die Digitoninlösung bereitet man zweckmäßig in der Weise, daß man 25 *mg* Digitonin im 50 *ccm*-Kölbchen in 96%igem Alkohol löst, nach dem Abkühlen mit 16,7 *ccm* Wasser versetzt und dann zur Marke auffüllt. Die verwendete Schwefelsäure enthält 108 *ccm* konz. Schwefelsäure + 400 *ccm* Wasser. — Von colorimetrischen Methoden, die im allgemeinen ungenau sind, beschreibt der Verfasser folgendes Verfahren: 0,1 *ccm* Blut läßt man in ein Reagensrohr zu 1 *ccm* Wasser laufen. Die Pipette wird 4—5mal nachgespült. Unter Schütteln setzt man 5 *ccm* Äther-Alkohol (1:3) zu und stellt dann in heißes Wasser, bis die Lösung siedet. Nach dem Abkühlen füllt man noch etwas mit Alkohol-Äther nach und läßt dann 24 Stunden verkorkt stehen. Man filtriert von dem ausgeschiedenen Eiweiß ab, wäscht mit 5 *ccm* siedendem Alkohol nach und behandelt dann zweimal mit je 5 *ccm* Chloroform (Chloroformauszug einmal 10 Minuten, dann 5 Minuten stehen lassen). Man setzt nunmehr 0,25 *ccm* Kalilauge (33%ig) und eine Glasperle zu und verseift auf dem Wasserbad bis auf wenige Tropfen Flüssigkeit. Hierauf wird mit 0,12 *ccm* konz. Schwefelsäure neutralisiert und bei 70° im Brutschrank getrocknet. Nach dem Abkühlen gibt man 5 *ccm* Chloroform ins Kölbchen, läßt 20 Minuten stehen, filtriert in ein zweites 50 *ccm*-Kölbchen, wäscht zweimal mit je 3 *ccm* Chloroform nach und versetzt schließlich mit 1 *ccm* Acetylchlorid, 1 *ccm* einer 40%igen Lösung von Zinkchlorid in Eisessig. Man erhitzt, bis das Chloroform annähernd verdunstet ist. Unter Nachspülen mit Eisessig bringt man die braungefärbte Flüssigkeit in einen Meßkolben. Man füllt dann auf und colorimetriert nach 30 Minuten im Stufenphotometer. R. Strohecker.

# Über die quantitative Bestimmung der Kieselsäure in unlöslichen Silicaten.

Von

**F. W. Meier und L. Stuckert.**

## 4. Mitteilung: Zur Kenntnis der Kieselsäure und Silicate[1]).

Aus dem Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule München. Untersuchungslaboratorium für Silicatchemie.

[Eingegangen am 21. Januar 1935.]

Gemeinsam mit O. Fleischmann[1]) wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Kieselsäure in löslichen Silicaten mittels Perchlorsäure beschrieben. Die Methode beruht auf der wasserentziehenden Wirkung siedender Perchlorsäure, die die Abscheidung der Kieselsäure bewirkt, und der Nachbehandlung mit 10%iger Salzsäure, wodurch eine Wiederauflösung der völlig abgeschiedenen Kieselsäure vermieden und diese in reiner, gut und schnell filtrierbarer Form erhalten wird. Nach dieser Arbeitsweise werden beispielsweise bei Zementen und Hochofenschlacken Kieselsäuregehalte gefunden, die mit der Bestimmung nach der Analysenvorschrift der DPZF[2]) auf 0,02—0,05% übereinstimmen. Die quantitative Bestimmung der Kieselsäure läßt sich nach der Perchlorsäure-Methode in etwa 1 Stunde durchführen. Die Übertragung dieser Methode auf die Bestimmung der Kieselsäure in unlöslichen, mit Soda aufschließbaren Silicaten wurde seinerzeit bereits ins Auge gefaßt.

Bei dem Aufschluß dieser Silicate ist zu bedenken, daß viele Silicate, wie Feldspate und Glimmerarten mehr oder weniger große Mengen Kaliumoxyd enthalten, welches mit Perchlorsäure unter den Bedingungen der Abscheidung schwerlösliches Perchlorat bildet. Vorversuche haben zwar ergeben, daß sich dieses in heißer, 10%iger Salzsäure löst, sich aber beim Erkalten, beispielsweise auf dem Filter, zum Teil wieder abscheidet und dann nicht mehr völlig in Lösung zu bringen ist. Aus diesem Grund ist bei der Anwendung der Perchlorsäuremethode zur Kieselsäurebestimmung in kaliumhaltigen Silicaten Soda, bezw. das Soda-Pottasche-

[1]) F. W. Meier und L. Schuster, 1. Mitteilung: Ztschrft. f. anorg. Chem. **196**, 220 (1931); vergl. diese Ztschrft. **88**, 52 (1932); 2. Mitteilung: Zement **20**, 538 (1931); F. W. Meier und O. Fleischmann, 3. Mitteilung: diese Ztschrft. **88**, 84 (1932). — [2]) Protokoll des Vereins Deutscher Portlandzement-Fabrikanten 1912, S. 129; vergl. diese Ztschrft. **88**, 86 (1932).

gemisch als Aufschlußmittel auszuschließen. Die gleichzeitige Überführung der Kieselsäure in eine lösliche Form und die Entfernung des Kaliums wird nach unseren Versuchen durch die Anwendung des Aufschlusses nach Lawrence Smith[1]) erreicht, der mit geringen Änderungen der ursprünglichen Vorschrift von uns angewendet wurde. Der Aufschluß muß im Platintiegel erfolgen, da beim Arbeiten in einem Porzellanfingertiegel ein merkbarer Aufschluß des Porzellans eintritt, wodurch sich zu hohe Kieselsäurewerte ergeben. Der durch den Aufschluß erhaltene gesinterte bis schwach geschmolzene Kuchen enthält alle Kieselsäure in leicht säurelöslicher Form, Aluminiumoxyd und Eisenoxyd als ebenfalls säurelösliches Calciumaluminat, bezw. -ferrit und die Alkalien als wasserlösliche Chloride. Durch Waschen mit heißem Wasser lassen sich diese entfernen, und im unlöslichen Rückstand kann die Kieselsäure nach der Perchlorsäuremethode abgeschieden werden. Ein restloses Auswaschen des Kaliumchlorids ist in unserem Fall, wo es sich nur um die Bestimmung der Kieselsäure handelt, nicht nötig; es genügt, durch mehrfaches Dekantieren die Hauptmenge der Alkalichloride zu entfernen.

Infolge des zum Aufschluß notwendigen Überschusses an Calciumcarbonat ist lediglich eine geringe Erhöhung der anzuwendenden Perchlorsäuremenge notwendig, um ein Erstarren des Gefäßinhaltes zu vermeiden, außerdem ein mindestens 2maliges Dekantieren der abgeschiedenen Kieselsäuregallerte mit jeweils 70—80 *ccm* heißer, 10%iger Salzsäure. Die Einwage an Silicat ist so zu wählen, daß sie etwa 0,2—0,3 *g* $SiO_2$ entspricht. Ein Übermaß an Wasser ist bei der Auflösung des kieselsäurehaltigen Aufschlußrückstandes zu vermeiden, weil dadurch nicht nur die Dauer der Analyse verlängert wird, sondern auch das Wegkochen des überschüssigen Wassers oftmals unter heftigem Stoßen erfolgen kann, wodurch meist die Analyse gefährdet wird.

## Arbeitsweise der Methode.

Auf Grund unserer Erfahrungen ergibt sich nun folgender Analysengang:

Etwa 0,2—0,5 *g* des feingepulverten Silicats werden in der Achatschale mit der gleichen Menge $NH_4Cl$ und der 6—8fachen Menge $CaCO_3$ gut vermischt und im bedeckten Platintiegel zunächst mit kleiner Flamme erhitzt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, was nach 10 bis 15 Minuten erreicht wird. Dann wird mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners der Aufschluß vollendet. (Es empfiehlt sich, das Glühen in einem Schamotte- oder Asbestschornstein vorzunehmen.) Nach etwa 40 Minuten scharfen Glühens ist der Aufschluß vollendet. Längeres Glühen ist zu vermeiden, da sonst die ganze Masse mehr oder weniger

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **11**, 85 (1872). F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 423 (1923).

stark zusammenschmilzt und sich dann nur schwer und langsam aus dem Tiegel entfernen läßt. Nach dem Erkalten wird der gesinterte Kuchen durch schwaches Klopfen aus dem Tiegel gelöst und sofort in den Kolben des Zersetzungsapparates[1]) gegeben. Beim Übergießen mit heißem Wasser zerfällt der Kuchen in kurzer Zeit, etwaige Klümpchen werden mit dem Glasstab vorsichtig zerdrückt. Die im Tiegel festhaftenden Teile werden später mittels des zur Abscheidung benutzten Perchlorsäurereagenses[2]) herausgelöst. Nach kurzem Digerieren des völlig zerfallenen Aufschlußrückstandes wird derselbe 2—3mal mit je 100 *ccm* heißem Wasser dekantiert und die sich schnell klärende Lösung durch ein Filter gegossen. Die weitaus größte Menge des Aufschlusses soll dabei im Kolben bleiben, die Lösung aber möglichst abgegossen sein. Dann werden 20 — 25 *ccm* Perchlorsäurereagens auf etwa 40—50 *ccm* verdünnt, mit dieser Lösung die geringen Rückstandsmengen auf dem Filter und etwa noch im Tiegel haftende Aufschlußmengen gelöst und Glasstab und Kolbenrand abgespült. Das Auflösen des gesamten Rückstandes vollzieht sich rasch und vollständig, wenn der Aufschluß des Silicates restlos erfolgt ist. Nun wird auf dem Sandbad bis zum Erscheinen weißer Dämpfe erhitzt und dann das Erhitzen bei aufgesetztem Kühler noch 15 Minuten fortgesetzt. Nach dem Erkalten wird mindestens 2mal mit je 70—80 *ccm* 10%iger Salzsäure bei Siedehitze digeriert, filtriert, mehrmals mit heißer Salzsäure und schließlich mit heißem Wasser kurz nachgewaschen, geglüht und gewogen. Die gesamte Analyse läßt sich auf diese Weise in 3½—4 Stunden bequem durchführen.

Ein Vergleich der nach der beschriebenen Arbeitsweise erhaltenen Kieselsäuregehalte verschiedener Silicate mit den Ergebnissen nach der allgemein üblichen Abscheidungsmethode (Sodaaufschluß, 3maliges Abrauchen mit Salzsäure und 1stündiges Erhitzen auf 120°) wird in der Tabelle S. 84 gegeben.

Die Mittelwerte der Analysen nach den verschiedenen Bestimmungsmethoden unterscheiden sich demnach nur um ±0,05%. Die Prüfung durch Abrauchen mit Flußsäure zeigt die große Reinheit der auf die angegebene Weise erhaltenen Kieselsäure. Der größte Unterschied zwischen Einzelanalysen nach der Perchlorsäuremethode und der üblichen Bestimmung durch Sodaaufschluß und mehrmaliges Abrauchen mit

[1]) Der einfache Apparat, ein weithalsiger Erlenmeyerkolben mit Ausguß und eingeschliffenem Rückflußkühler, ist durch die Firma Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach (Thüringen) zu beziehen; vergl. diese Ztschrft. 88, 90 (1932). — [2]) Überchlorsäure-Salzsäure zur Silicatanalyse nach F. W. Meier, enthaltend 60% Perchlorsäure und 7% Salzsäure (D 1,19), ist durch die Firma Chem.-Wissenschaftl. Laboratorium Dr. Fraenkel und Dr. Landau, Berlin-Oberschöneweide, Nalepastr. 10, zu beziehen; vergl. diese Ztschrft. 88, 91 (1932).

Salzsäure beträgt 0,12%, liegt also noch innerhalb der bei Kieselsäurebestimmungen geforderten Fehlergrenze von 0,15—0,20%. Die Übereinstimmung der Analysenergebnisse ist demnach eine sehr gute, besonders im Hinblick darauf, daß auch die Anwendung der Perchlorsäuremethode auf unlösliche Silicate mehrere Arbeitsgänge umschließt. Bedenkt man, daß die Bestimmung der Kieselsäure durch Sodaaufschluß und mehrmaliges Abrauchen mit Salzsäure mindestens 1 Tag in Anspruch nimmt, und vergleicht man damit die zur Durchführung der beschriebenen Methode benötigte Zeit von rund 4 Stunden, so erkennt man, besonders unter Berücksichtigung der Zuverlässigkeit der Ergebnisse, die große Überlegenheit der angegebenen Arbeitsweise. Die Methode ist in dieser Form nicht nur ein wesentlicher Fortschritt für die quantitative Bestimmung der Kieselsäure, sondern eignet sich wegen ihrer raschen Durchführbarkeit auch für die Kontrolluntersuchung in silicatchemischen Betrieben zur Schnellbestimmung von Kieselsäure in den verschiedensten Rohstoffen und Zwischenprodukten.

| | % $SiO_2$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Orthoklas | Quarz | Kaolin | Muskovit |
| Perchlorsäure-Methode | 65,91 | 98,55 | 46,71 | 45,56 |
| | 65,89 | 98,51 | 46,70 | 45,63 |
| Mittelwert | 65,90 | 98,53 | 46,71 | 45,60 |
| Gewöhnliche Abscheidungsmethode | 65,85 | 98,58 | 46,69 | 45,68 |
| | 65,87 | — | — | 45,61 |
| Mittelwert | 65,86 | 98,58 | 46,69 | 45,65 |
| Differenz der Mittelwerte | + 0,04 | — 0,05 | + 0,02 | — 0,05 |

## Zusammenfassung.

Die Perchlorsäuremethode zur quantitativen Bestimmung der Kieselsäure in löslichen Silicaten ist in Verbindung mit der Aufschlußmethode nach Lawrence Smith auch zur Bestimmung der Kieselsäure in unlöslichen Silicaten geeignet. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen überein, die nach der üblichen Methode durch Sodaaufschluß und nachfolgendes Abrauchen mit Salzsäure erhalten werden. Die modifizierte Perchlorsäuremethode stellt in Anbetracht der Genauigkeit der erhaltenen Analysenwerte und ihrer raschen Durchführbarkeit ein den alten Arbeitsweisen überlegenes Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Kieselsäure in unlöslichen Silicaten dar.

# Über die quantitative Bestimmung einiger Metalle mittels Anthranilsäure.

## IV. Die Bestimmung des Bleies und des Quecksilbers[1]).

Von

**H. Funk und F. Römer.**

Aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium
der Technischen Hochschule München.

[Eingegangen am 31. Januar 1935.]

Lösungen von Bleisalzen geben mit anthranilsaurem Alkali eine rasch krystallin werdende Fällung von anthranilsaurem Blei, welches vierseitige, glänzende Blättchen bildet. Das Bleianthranilat ist zwar merklich schwerer löslich als das Mangansalz, aber nicht so schwer, wie z. B. das Zink- oder Kupferanthranilat. Dementsprechend nimmt auch die Empfindlichkeit dieser Fällungsreaktion einen Mittelwert ein. So geben z. B. 0,05 *mg* Pb in 5 *ccm* Flüssigkeit mit 1 *ccm* 10%igem Reagens nach etwa 10 Minuten noch eine deutliche Trübung. Das entspricht einer Empfindlichkeit von 1:100000.

Wie die Analyse zeigt, ist das Salz normal zusammengesetzt. Berechnet für $Pb(C_7H_6O_2N)_2$: 43,23% Pb und 5,85% $N_2$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Einwage | 0,2199 *g*; | Gef. $PbSO_4$ | 0,1385 *g* | entspr. | 43,03% Pb |
| „ | 0,1426 *g*; | „ „ | 0,0898 *g* | „ | 43,01% Pb |
| „ | 0,3193 *g*; | „ $N_2$ | 14,9 *ccm* | red. entspr. | 5,85% $N_2$ |
| „ | 0,3364 *g*; | „ „ | 15,7 *ccm* | „ „ | 5,84% $N_2$ |

Ausführung der Bleibestimmung. Das Volumen der möglichst neutralen Bleilösung soll für 0,1 g Pb etwa 100 *ccm* betragen. Man versetzt in der Kälte mit 30 *ccm* einer 3%igen Lösung des Reagenses. Die zunächst amorphe Fällung wird alsbald schön krystallin. Nach mindestens 1stündigem Stehen wird sie auf einen Porzellanfiltertiegel abgesaugt. Man wäscht mit einer Waschflüssigkeit, die man durch Verdünnen des Reagenses auf das 5—6fache erhält. Schließlich wäscht man noch mit wenig Alkohol nach. Mit Hilfe von etwas Alkohol kann man auch etwa an den Gefäßwänden haftende Teile des Niederschlages leicht entfernen. Der Niederschlag wird ½ Stunde bei 105—110° getrocknet. Sein Gewicht pflegt nach einmaligem Trocknen meist bereits konstant zu sein. Durch Multiplikation mit 0,4323 erhält man die gesuchte Menge Blei.

Die für die unten angegebenen Analysen benutzte Bleilösung wurde aus reinstem metallischen Blei hergestellt. Dieses wurde auf folgende Weise gewonnen: Bleichlorid wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren

[1]) I., II. und III. Mitteilung: Diese Ztschrft. **91**, 332 (1933); **93**, 241 (1933); **96**, 385 (1934).

gereinigt und dann durch Behandeln mit Ammoncarbonat in basisches Carbonat übergeführt. Dieses wurde nach dem Auswaschen und Trocknen durch vorsichtiges Erhitzen in Oxyd umgewandelt und dieses in einem Kohleschiffchen im Wasserstoffstrom reduziert. Das Blei wurde nochmals im Wasserstoffstrom umgeschmolzen und so als stark glänzende Reguli erhalten. Von dem so hergestellten Metall wurde eine Probe in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure abgeraucht, wobei genau die berechnete Menge Bleisulfat entstand. Das Blei konnte somit als genügend rein angesehen werden. Es wurden nun 5,001 *g* dieses Bleis in Salpetersäure(1:1) gelöst; die Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft. Das Salz wurde mit Wasser aufgenommen und nochmals abgedampft, um Säurereste zu vertreiben, dann in destilliertem Wasser gelöst und im Meßkolben zum Liter aufgefüllt, 1 *ccm* dieser Lösung enthielt demnach 5,001 *mg* Blei.

| Gegeben Pb *mg* | Pb-anthranilat Auswage *mg* | Gefunden Pb *mg* | Differenz *mg* |
|---|---|---|---|
| 25,00 | 57,9 | 25,03 | + 0,03 |
| „ | 57,8 | 24,99 | — 0,01 |
| „ | 57,8 | 24,99 | — 0,01 |
| 50,01 | 115,7 | 50,02 | + 0,01 |
| „ | 115,6 | 49,97 | — 0,04 |
| „ | 115,5 | 49,93 | — 0,08 |
| 100,02 | 231,5 | 100,08 | + 0,06 |
| „ | 231,5 | 100,08 | + 0,06 |
| „ | 231,3 | 99,99 | — 0,03 |

Durch die Anwesenheit mäßiger Mengen von Alkalichlorid oder -nitrat wird die Bestimmung nicht beeinflußt. Ammonsalze verursachen negative Fehler. Bei Gegenwart von Acetaten ist die Bestimmung nicht ausführbar.

| Zugefügt | Gegeben Pb *mg* | Auswage *mg* | Gefunden Pb *mg* | Differenz *mg* |
|---|---|---|---|---|
| 3 *g* KCl | 50,01 | 115,5 | 49,93 | — 0,08 |
| 3 *g* $KNO_3$ | 50,01 | 115,6 | 49,97 | — 0,04 |
| 3 *g* $NH_4Cl$ | 50,01 | 112,7 | 48,72 | — 1,29 |

Das Bleianthranilat läßt sich auch maßanalytisch durch Titration mit Bromid-Bromat-Lösung bestimmen. Dabei verbraucht ein Mol des Salzes 8 Atome Brom. Man verfährt dabei zweckmäßig so, daß man

den ausgewaschenen Niederschlag in heißer 10%iger Ammonacetat-Lösung löst, die Lösung mit Salzsäure versetzt und nach völligem Abkühlen titriert. Die Resultate sind aber nicht so gut wie die auf gravimetrischem Wege erhältlichen.

| Gegeben Pb *mg* | Gebraucht 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm* | Gefunden Pb *mg* | Differenz *mg* |
|---|---|---|---|
| 25,43 | 9,9 | 25,64 | + 0,21 |
| „ | 9,8 | 25,38 | — 0,05 |
| „ | 9,85 | 25,52 | + 0,09 |
| „ | 9,9 | 25,64 | + 0,21 |

Weiterhin wurden noch Versuche über die Bestimmung des Quecksilbers als Anthranilat ausgeführt[1]). Vorversuche zeigten, daß dabei einige wesentliche Punkte zu beachten sind: 1. Bei Anwesenheit von Alkali- oder Ammonchlorid ist die Fällung nicht vollständig. Schon die kleinen Alkalichloridmengen, die bei der Fällung von Sublimatlösung mit dem Reagens entstehen, bedingen einen merkbaren Fehler. 2. Längeres Stehenlassen der Fällung bedingt gleichfalls einen negativen Fehler. 3. Ganz unzweckmäßig ist es, die Lösung heiß zu fällen. Die Resultate werden beim heißen Fällen viel zu niedrig.

Das HgII-anthranilat besteht, falls es aus HgII-nitratlösung gefällt wurde, aus farblosen Nadeln, während man es aus Sublimatlösung — besonders, wenn man die Fällung noch durch Zusatz kleiner Alkalichloridmengen verlangsamt — in 4seitigen und 6seitigen Blättchen erhält. 0,042 *mg* Hg (als HgII-nitrat) in 5 *ccm* Flüssigkeit geben mit 0,5 *ccm* 10%igem Reagens nach 10 Minuten noch eine deutliche Trübung. Das entspricht einer Empfindlichkeit von 1:120000.

Wie die Analyse des frisch und kalt gefällten Salzes zeigt, ist es normal zusammengesetzt: Hg $(C_7H_6O_2N)_2$

Einwage 0,2292 *g* Subst.; Gef. HgS 0,1132 *g* entspr. 42,58% Hg
„ 0,2623 *g* „ „ „ 0,1294 *g* „ 42,52% Hg
„ 0,2530 *g* „ „ $N_2$ 12,10 *ccm* red. entspr. 5,98% $N_2$
„ 0,2687 *g* „ „ „ 13,05 *ccm* „ „ 6,07% $N_2$

Die Theorie verlangt 42,44% Hg und 5,93% $N_2$.

Um für die weiter unten angeführten Bestimmungen eine Lösung von möglichst genau definiertem Hg-Gehalt zu bekommen, wurde von metallischem Quecksilber ausgegangen. Dasselbe wurde nach gründlicher Reinigung mit Salpetersäure getrocknet und im Vakuum destilliert.

[1]) Mit M. Demmel.

Von dem so vorbereiteten Quecksilber löste man 5,0799 *g* in einem geringen Überschuß reiner konz. Salpetersäure, vertrieb die Stickoxyde in der Wärme und füllte mit destilliertem Wasser zum Liter auf. Demnach enthielt 1 *ccm* dieser Lösung 5,0799 *mg* Quecksilber. Die Prüfung dieser Lösung auf HgI-salz fiel negativ aus.

Ausführung der Quecksilberbestimmung. Unter Beachtung der bei den Vorversuchen gemachten Beobachtungen, erwies sich für die Bestimmung des Quecksilbers folgende Arbeitsweise als zweckmäßig: Die HgII-nitratlösung, welche möglichst keine freie Säure enthalten soll, wird für 0,1 *g* Hg auf etwa 200 *ccm* verdünnt und in der Kälte mit 10 *ccm* 3%igem Reagens versetzt. Der Niederschlag entsteht sofort und setzt sich in seiner Hauptmenge rasch ab. Man läßt 1, höchstens 2 Minuten stehen und filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel, wobei es sich empfiehlt, den Niederschlag nie ganz zur Trockne abzusaugen. Hierdurch erreicht man, daß Filtration und Auswaschen in wenigen Minuten bewerkstelligt werden können. Das Auswaschen geschieht mit einer Waschflüssigkeit, die man durch Verdünnen des 3%igen Reagenses auf das 20fache erhält. Schließlich wäscht man noch einige Mal mit Alkohol nach. Der Niederschlag wird ½ Stunde bei etwa 105—110° getrocknet. Das Gewicht ist erfahrungsgemäß nach einmaligem Trocknen konstant. Durch Multiplikation der Auswage mit 0,42437 erhält man die gesuchte Menge Quecksilber.

| Gegeben Hg *mg* | Hg-anthranilat Auswage *mg* | Gefunden Hg *mg* | Differenz *mg* |
|---|---|---|---|
| 25,40 | 59,8 | 25,38 | — 0,02 |
| „ | 59,9 | 25,46 | + 0,06 |
| „ | 59,7 | 25,34 | — 0,06 |
| 50,80 | 119,8 | 50,84 | + 0,04 |
| „ | 119,4 | 50,67 | — 0,13 |
| „ | 119,9 | 50,88 | + 0,08 |
| 101,60 | 239,2 | 101,50 | — 0,10 |
| 127,00 | 299,4 | 127,06 | + 0,06 |

Versuche, das Hg-anthranilat maßanalytisch zu bestimmen, führten nicht zu befriedigenden Resultaten. Die dabei erhaltenen Werte waren alle merklich zu hoch. Von einer maßanalytischen Bestimmung des Hg-Anthranilates muß also abgeraten werden.

# Beiträge zur colorimetrischen $p_H$-Bestimmung bei höheren Temperaturen.

Von

Dr. Ing. Walter Neumann.

III. Mitteilung[1]).

Aus der Textilforschungsanstalt Reichenberg (Č. S. R.).

[Eingegangen am 1. Februar 1935.]

### 3. Untersuchungen mit Natriumsulfatlösungen.

Farbtonänderungen von mit verschiedenen Indikatoren versetzten Natriumsulfatlösungen verschiedener Konzentration beim Erhitzen und Wiederabkühlen.

Zur Fortsetzung von früher veröffentlichten Untersuchungen mit Natriumchlorid-, bezw. Kaliumchloridlösungen[2]), wurden auf gleiche Weise destilliertes Wasser und mit diesem hergestellte Natriumsulfatlösungen, welche 5, 10, bezw. 15 *g* $Na_2SO_4$ in 100 *g* Flüssigkeit enthielten, untersucht. Zur Herstellung dieser Lösungen wurde $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ „zur Analyse" von Merck verwendet.

Das Verhalten der Natriumsulfatlösungen, insbesondere höherer Konzentration, wies gegenüber demjenigen der früher untersuchten Natriumchlorid-, bezw. Kaliumchloridlösungen bemerkenswerte Unterschiede auf, weshalb die erhaltenen Ergebnisse eingehender behandelt werden sollen. Die beobachteten Färbungen sind in Tabelle I (S. 90/91) wiedergegeben. In dieser Tabelle sind die annähernden Siedepunkte der verschiedenen Natriumsulfatlösungen nach Angaben von Gruner[3]) angeführt.

Wie aus den angegebenen Zahlen ersichtlich ist, wurden auch bei den vorliegenden Untersuchungen aus früher[4]) angegebenen Gründen mit gleichen Lösungen unter gleichen Bedingungen mit verschiedenen Indikatoren im allgemeinen um so höhere Werte erhalten, je höhere $p_H$-Werte das Umschlagsgebiet des Indikators umfaßt. Um die mit den verschiedenen Indikatoren erhaltenen Werte einigermaßen miteinander vergleichen zu können, wurden dieselben auf die früher (a. a. O.) beschriebene Weise korrigiert, wobei wie dort alle Werte auf die mit Bromthymolblau erhaltenen bezogen wurden. Tabelle II (S. 92) gibt diese korrigierten Werte, sowie die aus denselben gebildeten Mittelwerte wieder.

[1]) I. und II. Mitteilung: Diese Ztschrft. **94**, 89 (1933); **96**, 175 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **96**, 175 (1934). — [3]) Siehe Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 21, S. 571 (1927). — [4]) Diese Ztschrft. **96**, 180 (1934).

## Tabelle I.

Färbungen, welche mit verschiedenen Indikatoren versetzte Natriumsulfatlösungen verschiedener Konzentration ergaben. Angegeben als $p_H$-Werte von bei etwa 20° C mit der gleichen Menge des jeweilig verwendeten Indikators versetzten, farbtongleichen Pufferlösungen.

| Lösungen | $g\ Na_2SO_4$ in 100 $g$ Flüssigkeit | Siedepunkte in° C ($t_s$) |
|---|---|---|
| 1 | 0 (Wasser) | 98 |
| 2 | 5 | 98,3 |
| 3 | 10 | 98,6 |
| 4 | 15 | 99 |

Temperatur: Abwechselnd 20° C und Siedetemperatur in °C ($t_s$).

| Indikator (Umschlagsgebiet) | Lösungen | Temperatur 20 | $t_s$ | 20 | $t_s$ | 20 | $t_s$ | 20 | Anmerkung $G_u$ | $G_o$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Methylrot (4,2—6,3) | 1 | 6,1 | | | | | | | — | $\geqq 6{,}3$ |
| | 2 | 6,1 | | | | | | | | |
| | 3 | 6,1 | | | | | | | | |
| | 4 | 6,1 | | | | | | | | |
| Bromkresolpurpur (5,2—6,8) | 1 | 5,8 | | | | | | | — | $\geqq 6{,}8$ |
| | 2 | 6,0 | | | | | | | | |
| | 3 | 6,1 | | 6,7 | | 6,7 | | 6,7 | | |
| | 4 | 6,1 | | 6,5 | | 6,5 | | 6,5 | | |
| Bromthymolblau (6,0—7,6) | 1 | 6,1 | 7,0 | | 7,1 | | 7,1 | | $\leqq 6{,}0$ | $\geqq 7{,}6$ |
| | 2 | 6,1 | 7,1 | | 7,2 | | 7,2 | | | |
| | 3 | 6,1 | 7,1 | 6,8 | 7,2 | 7,0 | 7,3 | 7,0 | | |
| | 4 | 6,1 | 7,1 | 6,7 | 7,2 | 6,8 | 7,2 | 6,8 | | |
| Phenolrot (6,8—8,4) | 1 | | 7,3 | 8,2 | 7,3 | 8,3 | 7,3 | 8,4 | $\leqq 6{,}8$ | — |
| | 2 | | 7,4 | 7,5 | 7,4 | 7,6 | 7,4 | 7,6 | | |
| | 3 | | 7,3 | | 7,4 | 6,9 | 7,4 | 6,9 | | |
| | 4 | | 7,3 | | 7,4 | | 7,4 | | | |
| Kresolrot (7,2—8,8) | 1 | | 7,3 | 8,5 | 7,3 | 8,5 | 7,3 | 8,6 | $\leqq 7{,}2$ | — |
| | 2 | | 7,4 | 7,6 | 7,4 | 7,7 | 7,5 | 7,7 | | |
| | 3 | | 7,3 | | 7,4 | | 7,4 | | | |
| | 4 | | 7,4 | | 7,4 | | 7,4 | | | |

Tabelle I. (Fortsetzung.)

| Indikator (Umschlagsgebiet) | Lösungen | Temperatur 20 | $t_s$ | 20 | $t_s$ | 20 | $t_s$ | 20 | Anmerkung $G_u$ | $G_o$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Thymolblau (8,0—9,6) | 1 | | 8,1 | 8,7 | 8,1 | 8,8 | 8,1 | 8,8 | $\leq 8{,}0$ | — |
| | 2 | | 8,1 | 8,8 | 8,1 | 8,9 | 8,1 | 8,9 | | |
| | 3 | | 8,1 | 8,3 | 8,1 | 8,4 | 8,1 | 8,4 | | |
| | 4 | | 8,1 | | 8,2 | | 8,2 | | | |
| Kresolphthalein (8,2—9,8) | 1 | | | 8,6 | | 8,7 | | 8,7 | $\leq 8{,}2$ | — |
| | 2 | | | 8,4 | | 8,7 | | 8,7 | | |
| | 3 | | | 8,2 | | 8,3 | | 8,3 | | |
| | 4 | | | | | | | | | |
| Thymolphthalein (9,3—10,5) | 1 | | | | | | | | $\leq 9{,}3$ | — |
| | 2 | | | | | | | | | |
| | 3 | | | | | | | | | |
| | 4 | | | | | | | | | |

..... = $G_u$ — untere Grenze des Umschlagsgebietes.

[ ] = $G_o$ = obere Grenze des Umschlagsgebietes.

Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, daß die Mittelwerte in der Tabelle I, welche bei den oben genannten Untersuchungen mit Natriumchloridlösungen (a. a. O., S. 179) angegeben sind, ebenfalls erst nach der Korrektur der mit den einzelnen Indikatoren erhaltenen Werte gebildet wurden. Die korrigierten Werte wurden zwar dort nicht angegeben, können jedoch wie beschrieben, leicht berechnet werden.

Die Abb. 1 (S. 93) stellt die Mittelwerte der Tabelle II (S. 92) dar. Aus ihr ist ersichtlich, daß mit der 5%igen Natriumsulfatlösung ähnliche Ergebnisse erhalten wurden wie früher mit den Natriumchlorid-, bezw. Kaliumchloridlösungen, nämlich nach dem erstmaligen Erhitzen eine Verschiebung der Färbung im Sinne einer Erhöhung des $p_H$-Wertes, die sich während des folgenden Abkühlens weiter im gleichen Sinne verschiebt, und beim Wiedererhitzen eine rückläufige Farbtonverschiebung. Die 10%ige Natriumsulfatlösung zeigte hingegen während des ersten Erhitzens infolge Austreibens der Luft, bezw. Kohlensäure zwar auch eine Verschiebung der Färbung im Sinne einer $p_H$-Wert-Erhöhung; diese zeigte jedoch nach wiederholtem Abkühlen und Wiedererhitzen fast keine Veränderung, wie der Kurvenverlauf erkennen läßt. Mit der

Tabelle II.

Korrigierte Werte der Tabelle I und aus denselben gebildete Mittelwerte.

| Indikator | Lösungen | Temperatur | | | | | | | Angewendete Korrektur |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 20° | $t_s$ | 20° | $t_s$ | 20° | $t_s$ | 20° | |
| Methylrot | 1 | 6,33 | — | — | — | — | — | — | + 0,23 |
| | 2 | 6,33 | — | — | — | — | — | — | |
| | 3 | 6,33 | — | — | — | — | — | — | |
| | 4 | 6,33 | — | — | — | — | — | — | |
| Bromkresolpurpur | 1 | 6,13 | — | — | — | — | — | — | + 0,33 |
| | 2 | 6,33 | — | — | — | — | — | — | |
| | 3 | 6,43 | — | 7,03 | — | 7,03 | — | 7,03 | |
| | 4 | 6,43 | — | 6,83 | — | 6,83 | — | 6,83 | |
| Bromthymolblau | 1 | 6,10 | 7,00 | — | 7,10 | — | 7,10 | — | — |
| | 2 | 6,10 | 7,10 | — | 7,20 | — | 7,20 | — | |
| | 3 | 6,10 | 7,10 | 6,80 | 7,20 | 7,00 | 7,30 | 7,00 | |
| | 4 | 6,10 | 7,10 | 6,70 | 7,20 | 6,80 | 7,20 | 6,80 | |
| Phenolrot | 1 | — | 7,18 | 8,08 | 7,18 | 8,18 | 7,18 | 8,28 | — 0,12 |
| | 2 | — | 7,28 | 7,38 | 7,28 | 7,48 | 7,28 | 7,48 | |
| | 3 | — | 7,18 | — | 7,28 | 6,78 | 7,28 | 6,78 | |
| | 4 | — | 7,18 | — | 7,28 | — | 7,28 | — | |
| Kresolrot | 1 | — | 7,04 | 8,24 | 7,04 | 8,24 | 7,04 | 8,34 | — 0,26 |
| | 2 | — | 7,14 | 7,34 | 7,14 | 7,44 | 7,24 | 7,44 | |
| | 3 | — | 7,04 | — | 7,14 | — | 7,14 | — | |
| | 4 | — | 7,14 | — | 7,14 | — | 7,14 | — | |
| Thymolblau | 1 | — | 7,19 | 7,79 | 7,19 | 7,89 | 7,19 | 7,89 | — 0,91 |
| | 2 | — | 7,19 | 7,89 | 7,19 | 7,99 | 7,19 | 7,99 | |
| | 3 | — | 7,19 | 7,39 | 7,19 | 7,49 | 7,19 | 7,49 | |
| | 4 | — | 7,19 | — | 7,29 | — | 7,29 | — | |
| Kresolphthalein | 1 | — | — | 7,79 | — | 7,89 | — | 7,89 | — 0,81 |
| | 2 | — | — | 7,59 | — | 7,69 | — | 7,69 | |
| | 3 | — | — | 7,39 | — | 7,49 | — | 7,49 | |
| | 4 | — | — | — | — | — | — | — | |
| Mittelwerte | 1 | 6,19 | 7,10 | 7,98 | 7,13 | 8,05 | 7,13 | 8,10 | — |
| | 2 | 6,25 | 7,18 | 7,55 | 7,20 | 7,65 | 7,23 | 7,65 | |
| | 3 | 6,29 | 7,13 | 7,15 | 7,20 | 7,16 | 7,23 | 7,16 | |
| | 4 | 6,29 | 7,15 | 6,77 | 7,23 | 6,82 | 7,23 | 6,82 | |

15%igen Natriumsulfatlösung wurde nach dem Auskochen der Luft während des folgenden Abkühlens sogar eine Verschiebung der Färbung im Sinne einer $p_H$-Wert-Verminderung erhalten; also eine entgegengesetzte Verschiebung der Färbung wie bei den bisherigen Versuchen, was auch das negative Vorzeichen der Differenz in der unten wiedergegebenen Tabelle III anzeigt. Nach wiederholtem Erhitzen und Wiederabkühlen wurden mit allen Lösungen die nach dem Auskochen der Luft erstmalig beobachteten Färbungen sowohl bei Siedetemperatur als auch bei 20° C annähernd wieder erhalten.

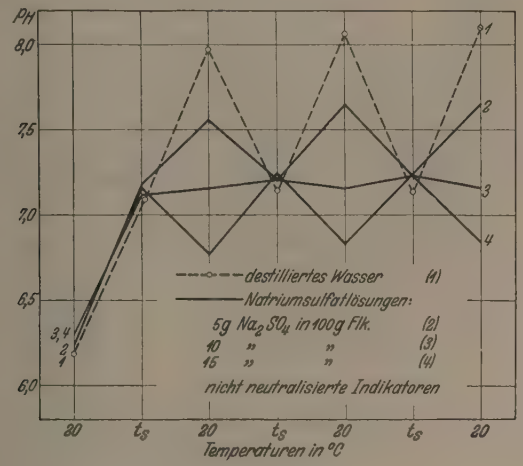



Abb. 1.
Mittelwerte der Tabelle II (S. 92).

Die Mittelwerte der nach dem Auskochen der Luft bei dem wiederholten Erhitzen und Wiederabkühlen bei Siedetemperatur, bezw. 20° C erhaltenen Färbungen gibt Tabelle III wieder.

Tabelle III.

| g $Na_2SO_4$ in 100 g Flüssigkeit | | 0 | 5 | 10 | 15 |
|---|---|---|---|---|---|
| pH | 20° C, $CO_2$-frei | 8,04 | 7,62 | 7,16 | 6,80 |
| | $t_s$ | 7,12 | 7,20 | 7,19 | 7,20 |
| | Differenz | —0,92 | —0,42 | —0,03 | —0,40 |

Wie aus Tabelle III ersichtlich ist, nehmen mit steigender Konzentration der Natriumsulfatlösungen die bei 20° C festgestellten Werte (20° C, $CO_2$-frei), wie bei den früher untersuchten Salzen, und zwar in

noch stärkerem Maße ab, während bei Siedetemperatur wie früher nur geringe Unterschiede derselben ($t_s$) erhalten wurden. Die Farbenverschiebungen, welche die ausgekochten und wieder auf etwa 20° C abgekühlten Flüssigkeiten beim darauffolgenden Erhitzen auf Siedetemperatur ergaben, entsprechen bei Wasser einer Erniedrigung des $p_H$-Wertes um 0,92 Einheiten, nehmen mit steigender Konzentration der Natriumsulfatlösungen ab, werden bei der 10%igen Lösung ungefähr Null, um mit noch weiter steigender Konzentration negativ zu werden, d. h. die Farbtonverschiebung erfolgt nun entgegengesetzt im Sinne einer $p_H$-Wert-Erhöhung.

### 4. Untersuchungen mit Kaliumsulfatlösungen.

Es wurden Versuche mit Lösungen, welche 2,5, 5,0, 7,5, bezw. 10 *g* $K_2SO_4$ in 100 *g* Flüssigkeit enthielten, durchgeführt.

Die festgestellten Farbtonverschiebungen zeigten mit den bei den Natriumchlorid-, bezw. Kaliumchloridlösungen erhaltenen große Ähnlichkeit.

### 5. Untersuchungen mit einigen Salzen starker Säuren mit schwachen Basen.

Außer den beschriebenen Untersuchungen mit Neutralsalzen wurden auf ähnliche Weise auch Versuche mit verschiedenen Salzen starker Säuren mit schwachen Basen ausgeführt.

Es wurden $MgSO_4.7\,H_2O$, $MgCl_2.6\,H_2O$ und $CaCl_2.6\,H_2O$ sämtlich „zur Analyse" von Merck zur Herstellung der Lösungen verwendet.

Auch bei diesen Untersuchungen zeigte sich bei einigen Indikatoren mit steigender Salzkonzentration der Lösungen eine bedeutende Abnahme der Farbtiefe, weshalb wie früher bei den Neutralsalzen zum Farbenvergleich die Schichtdicke der mit Indikator versetzten Pufferlösung entsprechend vermindert wurde. Bei den Salzlösungen höherer Konzentration, insbesondere bei den Magnesiumchlorid- und Calciumchloridlösungen wurde beim Aufkochen nach dem Erreichen einer annähernd konstanten Färbung vielfach schon nach sehr kurzer Kochdauer (wenige Sekunden) eine bedeutende Abnahme der Farbtiefe und auch eine deutliche Verschiebung des Farbtones beobachtet, was, wie bei den Neutralsalzen, wahrscheinlich auf teilweise Zerstörung des Indikators zurückzuführen sein dürfte. Diese Zerstörung wird jedoch infolge der höheren Siedetemperaturen, besonders bei den Magnesiumchlorid- und Calciumchloridlösungen stärker in Erscheinung treten, als bei den früher untersuchten Neutralsalzen. Aus diesem Grunde wurden die bei Siedetemperatur beobachteten Färbungen sofort nach dem Aufkochen mit denjenigen von Pufferlösungen verglichen. Die erhaltenen Werte sind deshalb um so mehr als nur annähernd richtig anzusehen, je höher die Siedepunkte der betreffenden Lösungen liegen.

Die mit Magnesiumsulfat-, Magnesiumchlorid- und Calciumchloridlösungen erhaltenen Ergebnisse, und zwar die Mittelwerte der mit den einzelnen Indikatoren gefundenen, auf ähnliche Weise wie früher korrigierten Werte, sind durch die Abb. 2, 3, bezw. 4 wiedergegeben, bei welchen auch die annähernden Siedepunkte der verwendeten Lösungen($t_s$) angeführt sind.

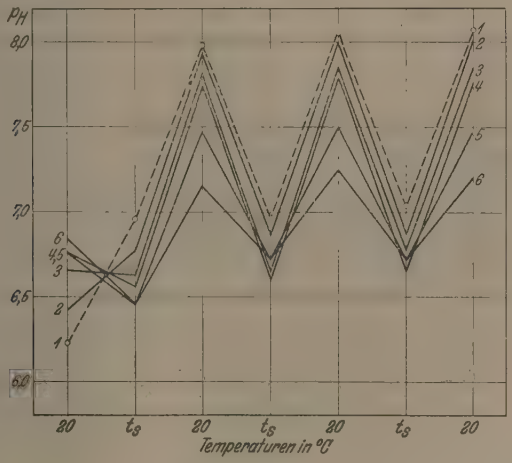



Abb. 2.

Mit Magnesiumsulfatlösungen erhaltene Färbungen.
– – – o – – o destilliertes Wasser . . . . (1) $t_s = 98$
———— Magnesiumsulfatlösungen:

| | | |
|---|---|---|
| 5 *g* $MgSO_4$ in 100 *g* Flüssigkeit | (2) | $t_s = 98{,}5$ |
| 10 „ „ „ „ „ „ | (3) | $t_s = 99$ |
| 15 „ „ „ „ „ „ | (4) | $t_s = 100$ |
| 20 „ „ „ „ „ „ | (5) | $t_s = 101$ |
| 25 „ „ „ „ „ „ | (6) | $t_s = 102$ |

nicht neutralisierte Indikatoren.

## 6. Besprechung der Ergebnisse.

Im folgenden sollen die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen mit Wasser[1]), Neutralsalzlösungen, bezw. Lösungen von Salzen starker Säuren mit schwachen Basen besprochen werden.

Beim Erhitzen von mit geeigneten Indikatoren versetztem destilliertem Wasser auf Siedetemperatur wurde, wie schon früher besprochen, eine Verschiebung der Färbung im Sinne einer Erhöhung des $p_H$-Wertes beobachtet. Beim darauffolgenden Abkühlen unter Ausschluß von kohlensäurehaltiger Luft verschob sich die Färbung weiter im gleichen

[1]) Diese Ztschrft. **94**, 89 (1933).

Sinne. Zahlreiche Versuche ergaben unter den beschriebenen Bedingungen Färbungen, welche im Mittel etwa folgenden $p_H$-Werten entsprechen:

bei 20° C in der ursprünglichen Flüssigkeit . . . . . 6,2
bei Siedetemperatur . . . . . 7,0 (bis 7,2)
bei 20° C nach dem Aufkochen und Wiederabkühlen ($CO_2$-frei) . . . . . 8,0 (bis 8,1)

Die der $p_H$-Wert-Erhöhung von 6,2 auf etwa 8,0 entsprechende Verschiebung der Färbung ist im wesentlichen auf das Austreiben der Luft,

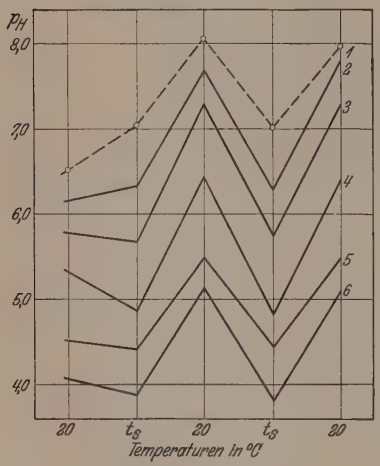



Abb. 3.
Mit $MgCl_2$-Lösungen erhaltene Färbungen.
– – o – – o dest. Wasser . . (1) $t_s = 98$
———— $MgCl_2$-Lösungen:
7 *g* $MgCl_2$ in 100 *g* Flk. (2) $t_s = 99$
14 „ „ „ „ „ „ (3) $t_s = 101$
21 „ „ „ „ „ „ (4) $t_s = 104$
28 „ „ „ „ „ „ (5) $t_s = 110$
35 „ „ „ „ „ „ (6) $t_s = 116$
nicht neutralisierte Indikatoren.

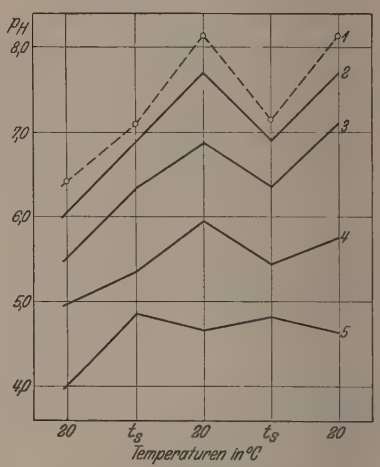



Abb. 4.
Mit $CaCl_2$-Lösungen erhaltene Färbungen.
– – o – – o dest. Wasser . . (1) $t_s = 98$
———— $CaCl_2$-Lösungen:
10 *g* $CaCl_2$ in 100 *g* Flk. (2) $t_s = 100$
20 „ „ „ „ „ „ (3) $t_s = 103$
30 „ „ „ „ „ „ (4) $t_s = 108$
40 „ „ „ „ „ „ (5) $t_s = 117$
nicht neutralisierte Indikatoren.

bezw. Kohlensäure zurückzuführen, was Versuche bestätigten, bei denen nach dem Einleiten von atmosphärischer Luft in die ausgekochte und unter Ausschluß von Kohlensäure wieder abgekühlte Flüssigkeit der ursprüngliche Wert von 6,2 annähernd wieder erhalten wurde.

Beim Wiedererhitzen des abgekühlten, kohlensäurefreien Wassers verschob sich die Färbung im Sinne einer Erniedrigung des $p_H$-Wertes, und zwar von etwa 8,0 auf 7,0. Diese Verschiebung kann im wesentlichen

durch die Zunahme des Ionenproduktes des Wassers auf den etwa 100fachen Wert bei einer Temperatursteigerung von 20° C auf 100° C erklärt werden, welche einer $p_H$-Verschiebung von etwa 7,0 auf 6,0 entspricht. Daß die bei den Versuchen erhaltenen Werte (6,2, 7,0, bezw. 8,0) höher lagen als die theoretisch zu erwartenden [5,7[1]), 6,0, bezw. 7,0] dürfte auf schwer zu vermeidende Spuren von alkalischen Verunreinigungen zurückzuführen sein. Außerdem müßten zur Untersuchung eingestellte Indikatorlösungen verwendet werden, wenn man richtige $p_H$-Werte erhalten will, auf welchen Umstand ich weiter unten noch eingehender zurückkomme.

Bei analogen Untersuchungen mit Neutralsalzlösungen wurden (mit Ausnahme der 10-, bezw. 15%igen Natriumsulfatlösungen) gleichsinnige Verschiebungen festgestellt wie mit Wasser. Dabei fällt jedoch in erster Linie auf, daß die nach dem Auskochen der Luft bei 20° C (20° C, $CO_2$-frei) bei den verschiedenen Salzkonzentrationen erhaltenen Werte stark voneinander abweichen, und zwar wurden mit steigender Salzkonzentration abnehmende Werte festgestellt. Diese Abweichung kann durch den Salzfehler erklärt werden, denn ohne Vorhandensein dieses Fehlers müßten alle Neutralsalzlösungen theoretisch den gleichen $p_H$-Wert, und zwar den des reinen Wassers (7,0) zeigen.

Wie aus der Abb. 1 (S. 93) sowie einer früher[2]) wiedergegebenen, die sich auf Untersuchungen mit Natriumchloridlösungen bezog, deutlich ersichtlich ist, wird der Salzfehler beim Erhitzen der Lösungen immer kleiner. Bei Siedetemperatur ($t_s$) wurden bei den verschieden konzentrierten Lösungen nur wenig voneinander verschiedene Werte erhalten. Dabei können die geringen Abweichungen der bei Siedetemperatur beobachteten Werte auch zum Teil auf die verschiedenen Siedepunkte der verschieden konzentrierten Salzlösungen zurückzuführen sein, denn interpoliert man aus den beim Erhitzen von 20° C auf Siedetemperatur erhaltenen die beim Erhitzen von 20° C auf z. B. 98° C zu erwartenden Werte, so sind die Unterschiede derselben bei 98° C öfters noch geringer.

Nimmt man an, daß die geringen Unterschiede der bei Siedetemperatur beobachteten Werte auf Versuchsfehler zurückzuführen sind, und daß die beim Erhitzen des kohlensäurefreien Wassers von 20° C auf Siedetemperatur auftretende Verschiebung der Färbung im Mittel einer $p_H$-Wert-Erniedrigung von 8,0 auf 7,0 entspricht, so ergeben sich aus den mit Differenz bezeichneten Werten der Tabelle III (S. 93) sowie denjenigen in den früher[3]) bei den Untersuchungen mit Natriumchlorid-,

[1]) 5,7 ist bekanntlich der theoretische $p_H$-Wert des mit der atmosphärischen Luft im Gleichgewicht befindlichen Wassers. — [2]) Diese Ztschrft. **96**, 181 (1934); Abb. 14. — [3]) Diese Ztschrft. **96**, 181 (Tab. 2), 182 (Tab. 3) (1934).

bezw. Kaliumchloridlösungen mitgeteilten Tabellen folgende annähernde Mittelwerte der Salzfehler der verschiedenen angewendeten Indikatoren (Tabelle IV).

Tabelle IV.

Salzfehler in $p_H$-Einheiten.

| $g$ wasserfreies Salz in 100 $g$ Flk | 0 (Wasser) | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| NaCl . . . . . | 0,0 | 0,14 | 0,31 | 0,42 | 0,57 | 0,76 |
| KCl . . . . . | 0,0 | 0,09 | 0,14 | 0,27 | 0,33 | 0,62 |
| $Na_2SO_4$ . . . . . | 0,0 | 0,58 | 1,03 | 1,40 | — | — |

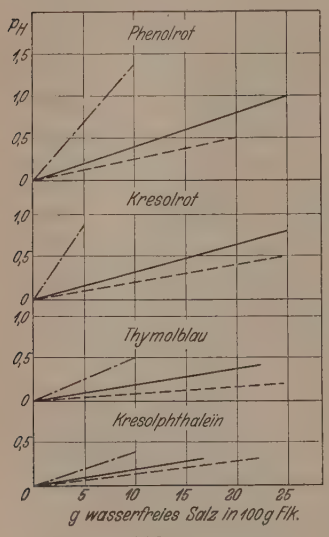



Abb. 5.

Salzfehler verschiedener Indikatoren in verschieden konzentrierten Neutralsalzlösungen bei 20° C.
——— Natriumchloridlösungen.
– – – Kaliumchloridlösungen.
—·— Natriumsulfatlösungen.

Für die einzelnen angewendeten Indikatoren ergeben sich aus den festgestellten Farbtonverschiebungen unter den obigen Voraussetzungen Salzfehler, welche in $p_H$-Einheiten ausgedrückt um so kleiner werden, je höher das Umschlagsgebiet des Indikators liegt, wie Abb. 5 zeigt.

Wir sahen oben, daß die Größe der Farbtonverschiebung beim Erhitzen von mit Indikator versetzten Neutralsalzlösungen auch in hervorragendem Maße vom Salzfehler abhängt. Durch denselben wurde die Färbung bei Zimmertemperatur mit steigender Salzkonzentration immer mehr im Sinne fallender $p_H$-Werte verschoben. Wie besprochen, wird nun beim Erhitzen der Salzfehler geringer und die Färbung verschiebt sich dabei im Sinne steigender $p_H$-Werte. Da jedoch beim Erhitzen gleichzeitig infolge Vergrößerung des Ionenproduktes des Wassers eine Verschiebung der Färbung nach der sauren Seite, also im entgegengesetzten Sinne erfolgt, wird die resultierende Verschiebung je nach der Größe der durch die Abnahme des Salzfehlers bedingten Farbtonänderung im einen oder anderen Sinn ausfallen. Der Salzfehler ist je nach der Natur des Salzes und des verwendeten Indikators sehr verschieden und hängt vielleicht auch noch von verschiedenen anderen Faktoren ab. Um die Verschiebung der Färbung einer mit Indikator versetzten Neutral-

salzlösung beim Erhitzen zahlenmäßig festlegen zu können, müßte daher vor allem die Größe der genannten beeinflussenden Faktoren untersucht werden.

Als wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen mit Neutralsalzlösungen erscheint dem Verfasser die mit großer Wahrscheinlichkeit zu ziehende Schlußfolgerung, daß der Salzfehler beim Erhitzen immer geringer und ungefähr bei 100° C fast Null wird oder nur einen geringen Bruchteil des Salzfehlers bei 20° C ausmacht. Denn dadurch ist ein Weg gewiesen, um die $p_H$-Werte von verschieden konzentrierten Neutralsalzlösungen, welche gegebenenfalls auch verschiedenartige Neutralsalze enthalten können, auf colorimetrischem Weg miteinander zu vergleichen, ohne daß man die durch die verschiedenen Salze bedingten Salzfehler der einzelnen verwendeten Indikatoren kennen muß. Dabei muß allerdings beachtet werden, daß beim Erhitzen das Ionenprodukt des Wassers größer wird und der Neutralpunkt bei 100° C bei einem $p_H$-Wert von ungefähr 6,0 liegt. Ob nun der Salzfehler bei 100° C oder bei Siedetemperatur der einzelnen Salzlösungen am geringsten wird und welche Zahlenwerte derselbe bei diesen Temperaturen hat, bezw. ob der Salzfehler bei einer dieser höheren Temperaturen Null wird, muß erst durch speziellere Untersuchungen festgestellt werden; ebenso, ob sich in dieser Hinsicht die verschiedenen Neutralsalze gleich oder nur ähnlich verhalten.

Hier sei, wie schon oben erwähnt, darauf hingewiesen, daß Untersuchungen ungepufferter Flüssigkeiten, wie sie bei Wasser und Neutralsalzlösungen vorliegen, mit eingestellten Indikatoren ausgeführt werden müssen, um richtige $p_H$-Werte zu erhalten und um das Verhalten eines Indikators mit dem eines andern vergleichen zu können[1]).

Bei der colorimetrischen Untersuchung von ungepufferten oder sehr schwach gepufferten Flüssigkeiten erhält man nämlich nur dann verläßliche $p_H$-Werte, wenn die verwendete Indikatorlösung den gleichen $p_H$-Wert wie die zu untersuchende Flüssigkeit aufweist. Deshalb muß die Indikatorlösung auf den $p_H$-Wert der zu prüfenden Lösung eingestellt werden, wie I. M. Kolthoff und Tohru Kameda[2]) beschrieben haben.

Der Fehler, der infolge der Anwendung von nicht eingestellten Indikatorlösungen entsteht, wurde bei den vorliegenden Untersuchungen durch eine Korrektur, deren Größe sich aus zahlreichen Versuchen

[1]) Herrn Professor Dr. I. M. Kolthoff, Minnesota (Mineapolis, U.S.A.), danke ich auch an dieser Stelle bestens für diesbezügliche Hinweise, die er mir in freundlicher Weise zukommen ließ. [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 825 (1931); siehe auch I. M. Kolthoff, Säure-Basen-Indikatoren, 4. Aufl., S. 326 (1932).

ergab, bis zu einem gewissen Grad behoben, wie bereits früher[1]) beschrieben worden ist.

Auf Grund der bezüglich des Salzfehlers gewonnenen Erkenntnisse können nun auch andere Beobachtungen gedeutet werden. Bei den Untersuchungen mit Neutralsalzlösungen wurden in der ursprünglichen Flüssigkeit bei den verschieden konzentrierten Lösungen ungefähr gleiche Werte festgestellt. Der wirklich vorhandene $p_H$-Wert wird in diesen mit der Luft im Gleichgewicht befindlichen Lösungen durch den Salzfehler um so mehr gegen das saure Gebiet verschoben, je höher die Salzkonzentration ist. Der zweite beeinflussende Faktor ist die Kohlensäure der Luft, welche den $p_H$-Wert im gleichen Sinn verschiebt; diese Verschiebung wird jedoch, im Gegensatz zu der durch den Salzfehler bedingten, wahrscheinlich mit steigender Salzkonzentration infolge verminderter Löslichkeit der Luft, bezw. Kohlensäure abnehmen. Wenn die Summe beider Einflüsse bei den einzelnen, verschieden konzentrierten Neutralsalzlösungen gleich groß ist, werden wir auch bei den einzelnen Salzlösungen gleiche $p_H$-Werte feststellen können, was bei den untersuchten Neutralsalzlösungen bis auf kleine Abweichungen auch der Fall war.

Bei den Lösungen der Salze starker Säuren mit schwachen Basen sind die Verhältnisse mit Rücksicht auf den durch Hydrolyse bedingten, mehr oder weniger sauren Charakter dieser Salze noch weniger übersichtlich. Die beim Erhitzen von mit Indikator versetzten Lösungen beobachteten Verschiebungen der Färbungen werden hier außer von den bei den Neutralsalzen besprochenen Faktoren auch noch durch die mit der Temperatur sich ändernde Hydrolyse beeinflußt werden. Wie aus den Abb. 2, 3 und 4 (S. 95/96) ersichtlich ist, wurden zwar in den untersuchten Fällen nach dem Auskochen der Luft beim Abkühlen und Wiedererhitzen im allgemeinen ähnliche Verschiebungen der Färbungen beobachtet, wie bei den Neutralsalzlösungen. Bei den Magnesiumsulfat-, Magnesiumchlorid- und den verdünnteren Calciumchloridlösungen (bis einschl. 30 *g* $CaCl_2$ in 100 *g* Flüssigkeit) erfolgten die Farbtonverschiebungen im gleichen Sinn, wie z. B. bei den Natriumchlorid-, bezw. Kaliumchloridlösungen. Zu dem Verhalten der 40%igen Calciumchloridlösung, welche eine geringe umgekehrte Farbtonverschiebung zeigte, finden wir bei der 10, bezw. 15%igen Natriumsulfatlösung eine Parallele. Es dürfte deshalb auch bei dieser Calciumchloridlösung wie bei den genannten Natriumsulfatlösungen infolge der höheren Konzentration der Salzfehler stärker in Erscheinung getreten sein, wodurch, wie früher bei den Untersuchungen mit Natriumsulfatlösungen besprochen, das umgekehrte Verhalten dieser Lösungen gegenüber demjenigen der verdünnteren Lösungen erklärt werden könnte. Weitergehende Schlüsse, z. B. bezüglich einer etwa stattfindenden Säureabspaltung beim Erhitzen von Salzen starker Säuren

[1]) Diese Ztschrft. **96**, 180 (1934).

mit schwachen Basen, welche Frage in der Einleitung dieser Arbeit aufgeworfen wurde, können jedoch auf Grund der bisher ausgeführten colorimetrischen Untersuchungen nicht gezogen werden, so lange die Größen der besprochenen Einflüsse nicht genügend untersucht sind.

**Zusammenfassung.**

1. Zur Fortsetzung früher veröffentlichter Untersuchungen mit Wasser, Natriumchlorid- und Kaliumchloridlösungen wurden auf gleiche Weise Lösungen von Natrium- und Kaliumsulfat untersucht.

Bei den Versuchen mit Natriumsulfatlösungen wurde nach dem Auskochen der Luft und Wiederabkühlen auf 20° C beim darauffolgenden Erhitzen bei den verdünnteren Lösungen eine gleichsinnige, bei einer mittleren Konzentration eine nur sehr geringe und bei höherer Konzentration eine entgegengesetzte Farbtonverschiebung wie bei den Lösungen von Natriumchlorid, bezw. Kaliumchlorid beobachtet.

2. Mit Kaliumsulfatlösungen wurden ähnliche Ergebnisse erhalten wie mit Natriumchlorid-, bezw. Kaliumchloridlösungen.

3. Es wurde erkannt, daß die Farbtonverschiebung von mit Indikator versetzten, ausgekochten Neutralsalzlösungen außer durch die Änderung des Ionenproduktes des Wassers auch durch die Größenänderung des Salzfehlers mit der Temperatur bedingt ist.

4. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen wurde geschlossen, daß der Salzfehler mit steigender Temperatur abnimmt und bei etwa 100° C fast Null wird oder nur noch einen geringen Bruchteil des Salzfehlers bei 20° C ausmacht, was von praktischer Bedeutung für den colorimetrischen Vergleich der $p_H$-Werte von verschiedenen Salzlösungen ist.

5. Auf ähnliche Weise wie die Neutralsalzlösungen, wurden auch Lösungen von Salzen starker Säuren mit schwachen Basen, und zwar von Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid und Calciumchlorid untersucht und die Ergebnisse besprochen.

---

# Die quantitative Bestimmung von Zirkon mit o-Oxychinolin.

Von

**Gr. Balanescu**[1]).

[Eingegangen am 2. Januar 1935.]

Zur Bestimmung von Zirkon sind bis jetzt nur gravimetrische Methoden[2]) bekannt.

[1]) Aus dem Französischen übersetzt von Dipl.-Ing. Lina Keil. — [2]) Man findet nur eine einzige Literaturstelle, nach der Zirkon mit Natriumfluorid volumetrisch bestimmt werden kann; leider fehlen nähere Angaben darüber. [J. H. de Boer, Chem. Weekbl. **21**, 404 (1924); vergl. diese Ztschrft. **68**, 253 (1926)].

### I. Die Bestimmung als $ZrO_2$.

Man fällt Zirkon mit Ammoniak, seleniger Säure[1]), Kupferron[2]), Phenylarsinsäure[3]) usw. und führt die erhaltenen Niederschläge durch Glühen in $ZrO_2$ über.

Die nach den eben angegebenen Methoden gefundenen Verbindungen des Zirkons können je nach den Bedingungen, unter denen man die Fällung vornimmt, sowohl Anionen als auch Kationen aus der Lösung zurückhalten. Dies bestätigen die Untersuchungen von E. Wedekind und H. Rheinboldt[4]), wonach Zirkonhydroxyd nicht nur Basen, sondern auch Säuren zurückhält; dieselbe Eigenschaft besitzt nach W. M. Thornton und E. M. Hayden jun.[5]) die Zirkonverbindung mit Kupferron, die merkliche Mengen Phosphorsäure zurückhält. Dieses Verhalten ergibt sich aus den amphoteren Eigenschaften der Zirkonverbindungen, besonders aus denen des Zirkonhydroxyds.

### II. Die Bestimmung als $ZrP_2O_7$.

Man fällt Zirkon als Zirkonphosphat[6]) und glüht hierauf den Niederschlag. Der erhaltene Rückstand entspricht nicht der Formel $ZrP_2O_7$. Zur Berechnung der $ZrO_2$-Menge werden von verschiedenen Autoren verschiedene Faktoren angegeben. Nach P. Nicolardot und A. Réglade[7]) 0,487, nach J. W. Marden und M. N. Rich[8]) 0,4632 und nach W. F. Hillebrand[9]) 0,5. O. Ruff und E. Stephan[10]) haben aber unter gewissen Bedingungen eine der $ZrP_2O_7$-Formel entsprechende Verbindung erhalten. Hieraus sieht man, daß Zirkonpyrophosphat keine konstante Zusammensetzung hat, sondern daß es davon abhängt, unter welchen Bedingungen die Fällung als Zirkonphosphat vorgenommen wird.

---

[1]) M. M. Smith und C. James, Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 1764 (1920); vergl. diese Ztschrft. **66**, 121 (1925). St. G. Simpson und W. C. Schumb, Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 921 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 431 (1933); Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 40 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 289 (1934); J. Kot'a, Chem. Listy Vedu Prumysl **27**, 79, 100, 128, 150, 194 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 207 (1934). — [2]) G. E. F. Lundell und H. B. Knowles, Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 1439 (1920); vergl. diese Ztschrft. **66**, 65 (1925). — [3]) A. C. Rice und C. James, Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 895 (1926); vergl. diese Ztschrft. **73**, 431 (1928). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **47**, 2148 (1914); vergl. diese Ztschrft. **66**, 56 (1925). — [5]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **89**, 377 (1914); vergl. diese Ztschrft. **55**, 347 (1916). — [6]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 9. Aufl., S. 433 (1921). — [7]) Compt. rend. **168**, 348 (1918); Ann. Chim. anal. appl. [2] **1**, 278 (1919); vergl. diese Ztschrft. **66**, 57 (1925). G. E. F. Lundell und H. B. Knowles, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 1801 (1919); vergl. diese Ztschrft. **66**, 59 (1925). — [8]) Journ. Ind. Eng. Chem. **12**, 651 (1920); vergl. auch diese Ztschrft. **66**, 244 (1925). R. D. Reed und J. R. Withrow, Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 1311 (1929). — [9]) Vergl. diese Ztschrft. **66**, 61 (1925). — [10]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **185**, 217 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 385 (1931).

Ist der mit der Pyrophosphatmenge zu multiplizierende Faktor zum Auffinden des wahren $ZrO_2$-Gehaltes größer als der theoretische (0,4645), so haben sich neben zweibasischem Phosphat auch mehrbasische Phosphate gebildet; ist er aber kleiner als der theoretische, dann hat eine Adsorption der Phosphorsäure an dem niedergeschlagenen zweibasischen Phosphat stattgefunden, bezw. es hat sich ein saures Phosphat gebildet oder es ist Alkaliphosphat angelagert.

A. Müller[1]) gibt an, daß die erhaltenen Fällungen aus Zirkonsalzlösungen sehr oft nur Adsorptionsverbindungen von nicht gut bestimmbarer Zusammensetzung sind.

Da Zirkon ein sehr schwach elektropositives Metall ist, so sind die Salze, bei denen es als $Zr^{''''}$ auftritt, in Lösung wenig beständig; durch Hydrolyse gehen sie leicht in $ZrO^{''}$ oder in $Zr_2O_3^{''}$[2]) über. Die Verbindungen dieser Radikale besitzen die Eigenschaft, Komplexsalze zu bilden[3]). W. Pauli[4]) hat festgestellt, daß Lösungen von Zirkonoxychlorid eine ganze Reihe von sowohl positiv als auch negativ geladenen Molekülkomplexen enthalten.

### III. Bestimmung mit o-Oxychinolin.

Behandelt man die Lösung eines Zirkonsalzes mit o-Oxychinolin, so erhält man Verbindungen, deren Zusammensetzung von der Form des sich in Lösung befindenden Zirkons abhängt. So gibt z. B. eine frisch bereitete Zirkonchloridlösung eine annähernd der Formel $ZrO_2 . 2C_9H_7ON$ entsprechende Verbindung. Dieselbe Lösung liefert nach 3 Monaten einen Körper, der ungefähr der Formel $2\ ZrO_2 . 3\ C_9H_7ON$ entspricht. Mit einer frisch hergestellten Zirkonnitratlösung bekommt man eine Verbindung folgender Zusammensetzung: $2\ ZrO_2 . 3\ C_9H_7ON$. Wenn man die Lösung von Zirkonnitrat mit Ammoniak fällt und dann das gebildete Zirkonhydrat in Salzsäure oder Schwefelsäure löst, so erhält man sowohl aus der salzsauren als auch aus der schwefelsauren Lösung Verbindungen, die ungefähr der Formel $ZrO_2 . 3\ C_9H_7ON$ entsprechen. Die Fällung ist zwar in allen Fällen vollständig, doch kann die Methode wegen der verschiedenen Zusammensetzung der erhaltenen Niederschläge zur quantitativen Bestimmung in dieser Form nicht verwendet werden.

Um eine für die Praxis verwertbare Bestimmungsmethode zu erhalten, muß unter gewissen Versuchsbedingungen das Zirkon in der Weise gefällt werden, daß dabei stets ein Körper gleicher Zusammensetzung entsteht.

Selbstverständlich empfiehlt es sich, für die Bestimmung von Zirkon immer die Form zu verwenden, die sich mit den meisten Oxychinolin-

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **52**, 316 (1907). - [2]) A. Rosenheim und P. Frank, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 812 (1905); **40**, 803 (1907). - [3]) A. Rosenheim und J. Hertzmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 810 (1907). — [4]) Kolloid-Ztschrft. **28**, 49 (1920).

molekülen vereinigen kann. Dies ist bei dem vierwertigen Zirkon der Fall. Hier wird stets eine Verbindung gleicher Zusammensetzung entstehen.

Dies habe ich nun durch Verwendung verschiedener Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd und Persulfate, sowie durch Verwendung von Säuren, wie Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, zu erreichen versucht.

Wasserstoffsuperoxyd und Persulfate sind auf die in Lösung befindliche Form des Zirkons ohne Wirkung; man erhält dieselben Werte (oder nur wenig verschiedene) wie bei der direkten Fällung mit o-Oxychinolin. Außerdem oxydiert Perhydrol Oxychinolin und man bekommt daneben noch andere Verbindungen.

Salpetersäure wirkt auf die Zirkonverbindung ein. Die Zusammensetzung der mit Oxychinolin sich bildenden Körper hängt von der Menge der verwendeten Säure ab.

Tabelle I enthält einige Werte, die die verschiedene Zusammensetzung der aus einer Zirkonnitratlösung gefundenen Niederschläge unter Einwirkung von Salpetersäure erkennen lassen.

Die Zirkonlösung wird mit zunehmender Menge Salpetersäure versetzt, auf dem Wasserbad auf einige *ccm* eingedampft und Zr nach der weiter unten beschriebenen Methode volumetrisch bestimmt.

Tabelle I.

| Zr angewendet Milligramm-Äquivalent | $HNO_3$ (D 1,20) *ccm* | Verbrauch an 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung zur Titration von o-Oxychinolin *ccm* | Im Niederschlag vorhanden o-Oxychinolin Millimol | Verhältnis von Oxychinolin zu Zr | Ungefähre Formel der Niederschläge |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0885 | 1 | 4,93 | 0,1232 | 1,44 | $(C_9H_7ON)_{1,44} \cdot Zr$ |
| „ | 2 | 8,97 | 0,2242 | 2,74 | $(C_9H_7ON)_{2,74} \cdot Zr$ |
| „ | 3 | 10,28 | 0,2570 | 3,00 | $(C_9H_7ON)_3 \cdot Zr$ |
| „ | 4 | 10,52 | 0,2630 | 3,08 | $(C_9H_7ON)_{3,08} \cdot Zr$ |
| „ | 5 | 12,15 | 0,3037 | 3,55 | $(C_9H_7ON)_{3,55} \cdot Zr$ |
| „ | 10 | 12,46 | 0,3115 | 3,64 | $(C_9H_7ON)_{3,64} \cdot Zr$ |

Aus diesen Angaben ersieht man, daß Zirkon mit zunehmender Salpetersäuremenge stufenweise in eine Verbindung übergeht, die sich mit der höchst möglichen Menge von Oxychinolin vereinigt.

Analog verhalten sich Salzsäure und Schwefelsäure.

Wie Abb. 6 zeigt, findet der Übergang in die andere Stufe allmählich und nicht sprunghaft statt. Daraus geht hervor, daß es sich hier nicht um einen chemischen Vorgang handelt, sondern vielmehr um eine Veränderung des Dispersitätsgrades der Aggregate, die in den Zirkonsalzlösungen vorhanden sind. Diese Veränderung hängt von den Säuren ab, die die Dispersität der Aggregate hervorrufen. Die Dispersität führt zum vollständigen Übergang des Zirkons in die vierwertige Stufe[1]).

Praktisch läßt sich, wie der Vorgang im einzelnen auch sein mag, der Übergang des Zirkons in den Zustand, in dem es sich mit den höchst möglichen Oxychinolinmolekülen verbinden kann, folgendermaßen erreichen.

Man versetzt die Zirkon enthaltende Lösung, die frei von anderen mit o-Oxychinolin reagierenden Elementen sein muß, mit 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,20) und verdünnt auf ungefähr 50 *ccm*. Dann dampft man auf dem Wasserbad auf einige *ccm* ein, fügt nochmals 5 *ccm* Salpetersäure hinzu und dampft in derselben Weise ein. Es ist nicht ratsam, bis zur Trockne einzudampfen, weil sonst das Zirkon nicht mehr als vierwertiges Zirkon ausfällt, sondern in der Form, in der es am Anfang vorhanden war.

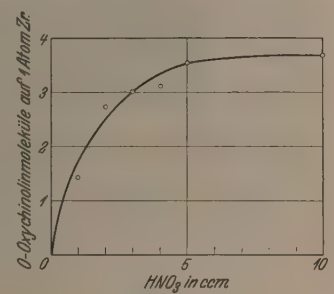


Abb. 6.

Nach dem Verdünnen mit destilliertem Wasser auf ungefähr 50 *ccm* gibt man 5—10 *ccm* einer 3%igen alkoholischen Lösung von o-Oxychinolin und einen Überschuß von Natrium- oder Ammoniumacetatlösung hinzu (ungefähr 50—70 *ccm* 2 n-Lösung). Es bildet sich ein voluminöser Niederschlag von schmutziggelber Farbe. Man rührt mit einem Glasstab um und erwärmt vorsichtig bis zum Sieden. Unter Rühren hält man die Flüssigkeit einige Minuten im Sieden; dabei geht die flockige Fällung in einen feinen, hellgelben und leicht filtrierbaren Niederschlag[2]) über. Man läßt absitzen, filtriert nach einiger Zeit noch warm in einen Jenaer Glasfiltertiegel Nr. 4 und wäscht mit siedend heißem, acetathaltigem Wasser so lange aus, bis das Filtrat farblos ist.

Der bei 130—140° C getrocknete Zr-Niederschlag entspricht der Formel $(C_9H_6ON)_4 . Zr$.

---

[1]) Über den Vorgang dieser Umwandlungen, die die Zirkonsalzlösungen unter Einwirkung von Zeit, von Konzentration der Säuren und der Temperatur erleiden, sind Versuche im Gang, deren Ergebnisse später mitgeteilt werden. — [2]) Die Reaktion ist sehr empfindlich; 0,1 *mg* Zr gibt noch mit o-Oxy-chinolin in 100 *ccm* einen Niederschlag.

Die Bestimmung läßt sich sowohl auf volumetrischem als auch auf gravimetrischem Weg ausführen.

Volumetrische Methode. Der Oxychinolinniederschlag wird nach dem Auswaschen kalt in 50 *ccm* 50%iger Schwefelsäure[1]) gelöst; das Oxychinolin wird nach R. Berg[2]) bestimmt.

Zu diesem Zweck verdünnt man mit destilliertem Wasser bis auf ungefähr 200 *ccm*, fügt 10 *ccm* 5%ige KBr-Lösung und einen Überschuß von 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung hinzu[3]). Dann gibt man 10 *ccm* 10%ige KJ-Lösung zu und titriert das durch den Bromatüberschuß freigemachte Jod mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung.

1 *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung entspricht 0,00057 *g* Zr oder 0,00077 *g* $ZrO_2$ nach den folgenden Gleichungen:

$$(C_9H_6ON)_4Zr + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow 4\,C_9H_7ON + Zr(SO_4)_2.$$

$$4\,C_9H_7ON + 8\,Br_2 \longrightarrow 4\,C_9H_5Br_2ON + 8\,HBr.$$

Tabelle II gibt die erhaltenen Werte an.

Tabelle II.

| Zr angewendet *mg* | Zr gefunden *mg* | Diff. % |
|---|---|---|
| 0,29 | 0,30 | + 3,45 |
| 0,72 | 0,74 | + 2,77 |
| 1,45 | 1,45 | ± 0 |
| 2,90 | 2,90 | ± 0 |
| 5,80 | 5,75 | — 0,86 |
| 7,25 | 7,11 | — 1,93 |
| 8,70 | 8,66 | — 0,46 |
| 11,60 | 11,43 | — 1,47 |
| 14,50 | 13,87 | — 4,34 |
| 17,40 | 16,39 | — 5,80 |
| 21,70 | 20,37 | — 6,13 |
| 29,00 | 27,42 | — 5,45 |

Hieraus ist ersichtlich, daß man bei Mengen von unter 12 *mg* gute Werte erhält. Bei größerer Einwage treten Fehler fast bis zu 6% auf. Diese Fehler können bei den größeren Mengen durch unvollständiges Überführen des Zirkons in die vierwertige Stufe entstehen.

Gravimetrische Methode. Diese läßt sich auf zwei Arten durchführen:

1. Durch direktes Wägen des getrockneten Zirkon-Oxychinolinniederschlages,

2. durch Glühen des Oxychinolinkomplexes und Wägen des erhaltenen Zirkonoxyds.

Im ersten Fall filtriert man den Zr-Oxychinolinniederschlag in einen gewogenen Jenaer Glasfiltertiegel Nr. 4, trocknet 2 Stunden lang

[1]) Löst man den Niederschlag in Salzsäure, so bildet sich bei der Bestimmung des Oxychinolins eine milchige Trübung, die falsche Werte ergibt. — [2]) Pharm. Ztg. **71**, 1542 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 30 (1927). — [3]) Zur Feststellung des Bromatüberschusses gibt man zu der Lösung einige Tropfen 0,2%ige Methylrotlösung. Methylrot wird dabei zerstört und die rote Farbe der Lösung verschwindet. Man verwendet nur wenig Methylrotlösung, da andernfalls eine Korrektur für den Indikatorverbrauch notwendig ist.

bei 130—140° C und wägt. Durch Multiplizieren der gefundenen Menge mit dem Faktor 0,1367 oder 0,1846 erhält man die Menge Zr oder $ZrO_2$.

Die gefundenen Werte sind in Tabelle III angegeben.

Tabelle III.

| Zr angewendet *mg* | Zr gefunden *mg* | Diff. % |
|---|---|---|
| 7,25 | 7,45 | + 2,75 |
| 11,60 | 11,50 | — 0,86 |
| 14,50 | 14,40 | — 0,69 |
| 17,40 | 17,30 | — 0,58 |
| 21,70 | 21,90 | + 0,92 |
| 29,00 | 28,20 | — 2,76 |

Diese Bestimmungen sind unter Verwendung von Natriumacetat ausgeführt worden. Weitere Versuche lassen erkennen, daß der Zirkon-Oxychinolinniederschlag einen Teil der Na-Ionen, die sich in der Lösung befinden, zurückhält. Man kann deshalb auf Grund der Angaben von Tabelle III wohl sagen, daß diese Adsorption den durch unvollständiges Überführen des Zirkons in Zirkon IV verursachten Fehler wenigstens teilweise kompensiert.

Im zweiten Fall wird der Niederschlag auf ein quantitatives dichtes Filter filtriert (Blaubandfilter Schleicher & Schüll). Der getrocknete Niederschlag wird hierauf vorsichtig in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt und so lange geglüht, bis man einen weißen Rückstand von $ZrO_2$ erhält, der nicht durch schwarze Punkte verunreinigt sein darf. Dann wägt man. Die gefundene Menge, multipliziert mit dem Faktor 0,7403, gibt die Menge Zirkon an.

In Tabelle IV sind einige Werte zusammengestellt.

Tabelle IV.

| Zr angewendet *mg* | Zr gefunden *mg* | Diff. % |
|---|---|---|
| 7,25 | 7,33 | + 1,10 |
| 14,50 | 14,21 | — 2,00 |
| 21,75 | 22,06 | + 1,42 |
| 36,25 | 35,09 | — 3,20 |

Bei diesen Fällungen verwendete ich Ammoniumacetat, da der Oxychinolinkomplex, wie bereits mitgeteilt, Na-Ionen zurückhält.

Nach diesem Verfahren bekommt man genaue Werte, und es ist einerlei, welche Form man zur Bestimmung wählt.

Die Lösung darf keine Ionen enthalten, die von Zirkon-Oxychinolin zurückgehalten werden und die durch Glühen nicht entfernt werden können. Andernfalls ist die volumetrische Methode vorzuziehen.

Man könnte wohl das zweite Verfahren direkt verwenden, und zwar ohne vorheriges Behandeln der Lösung mit Salpetersäure; man erhält aber dabei gelatinöse Niederschläge, die sich schwer filtrieren und auswaschen lassen.

## Zusammenfassung.

1. Zirkon gibt mit o-Oxychinolin einen unlöslichen Niederschlag. Diese Reaktion kann zur gravimetrischen Bestimmung verwertet werden.

2. Um immer dieselbe Zusammensetzung des Zirkon-Oxychinolinkomplexes $(C_9H_6ON)_4Zr$ zu erhalten, behandelt man die Zirkon enthaltende Lösung unter gewissen Bedingungen mit Salpetersäure, wobei Zirkon in $Zr^{\cdots\cdot}$ übergeführt wird.

3. Die Bestimmung kann sowohl auf volumetrischem als auch auf gravimetrischem Weg geschehen.

4. Für die volumetrische Bestimmung löst man den Zirkon-Oxychinolinniederschlag in 50%iger Schwefelsäure und bestimmt hierauf das Oxychinolin nach R. Berg.

5. Für die gravimetrische Bestimmung wägt man den Oxychinolinkomplex direkt nach dem Trocknen oder man glüht ihn und wägt das gebildete Zirkondioxyd.

6. Die volumetrische Methode besitzt gewisse Vorteile; sie ist schneller ausführbar, und es ist dabei außerdem ohne Einfluß, wenn der Niederschlag die in der Lösung vorhandenen fremden Ionen zurückhält.

*Bukarest, Institut für Agricultur- und Lebensmittel-Chemie der Universität.*

---

# $Hg(SCN)_4''$ als Reagens auf Kobalt.

Vergleich von $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$, $K_2Hg(SCN)_4$ und $Na_2Hg(SCN)_4$.

Von

**Dr. B. V. J. Cuvelier,**

Chef des travaux an dem Laboratorium für analytische Chemie der Universität Gent.

[Eingegangen am 8. Februar 1935.]

Viele Identifizierungsreaktionen in der mikrochemischen Analyse beruhen auf der Bildung von Komplexverbindungen vom Typus $M_aM'_bA_r'. x H_2O$, worin M und M' Metalle darstellen, A ein Anion und a, b, r und x die entsprechenden Koeffizienten der Metalle, des Anions und des gebundenen Wassers. Beispiele davon bieten, unter andern, die Doppelchloride, die Alaune und die Doppelrhodanide. Besonders die Doppelquecksilberrhodanide oder die komplexen Quecksilberrhodanide haben häufig Anwendung gefunden, auch außer der Mikrochemie in der Tüpfelanalyse und selbst in der gewöhnlichen Analyse.

H. Behrens[1]) hat Identifizierungsreaktionen auf Zink, Kupfer, Kobalt und Cadmium mit Hilfe von $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$ beschrieben, das den Namen „Behrensreagens" erhielt. Außer den reinen Doppelrhodaniden von $ZnHg(SCN)_4$, $CuHg(SCN)_4$, $CoHg(SCN)_4$ und $CdHg(SCN)_4$ hat H. Behrens[1]) auch den Einfluß von kleinen Mengen Kupfer oder Kobalt auf $ZnHg(SCN)_4$ und von Kupfer auf $CdHg(SCN)_4$ festgestellt.

[1]) Diese Ztschrft. **30**, 140, 142, 143, 150 (1891); H. Behrens und P. D. C. Kley, Mikrochemische Analyse (1921); vergl. diese Ztschrft. **99**, 15 (1934).

Später haben F. Feigl[1]), R. Montequi[2]), C. J. van Nieuwenburg[3]) und andere die Bildung von Tripelrhodaniden für die Tüpfelanalyse und die Makroanalyse verwendet, indem sie die Lösung von $K_2Hg(SCN)_4$ oder von $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$ als Reagens benutzten. Der Anwesenheit des Metalls, welches das Quecksilber begleitet, scheint bis jetzt keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt worden zu sein, denn F. Feigl[4]) schreibt: „Zink- und Kupfersalze liefern mit einer Lösung von komplexem Alkaliquecksilberrhodanid ...", während C. J. van Nieuwenburg dem $K_2Hg(SCN)_4$-Reagens den Vorzug gibt.

Während meines Aufenthaltes an dem Pharmazeutischen Laboratorium zu Utrecht war Prof. N. Schoorl der Ansicht, daß die komplexen Doppelrhodanide in der Mikrochemie vielfach Verwendung finden könnten. Ich glaube, daß das auch für die Tüpfelanalyse und sogar die gewöhnliche Analyse gilt.

Ich habe mir dann die Frage gestellt, wie weit eine angemessene Wahl des Reagenses dazu beitragen könnte.

Standpunkt: Als allgemeine Regel stellte ich[5]) für die Ausführung einer mikrochemischen Reaktion unter anderm auf: Entfernung alles dessen, was bei der Reaktion überflüssig ist oder was die Reaktion durch hinzutretende Umstände stören kann.

Wenn man die Reaktion zwischen $CoCl_2$ und $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$, welche $CoHg(SCN)_4$ als Endprodukt liefert, untersucht, so ist es nicht möglich, alle Umstände zu berücksichtigen, denn man kann die Reaktion praktisch sich nicht ausschließlich zwischen den Haupt-Ionen, in diesem Fall $Co^{..}$ und $Hg(SCN)_4''$ abspielen lassen. Die beiden Ionen sind notwendig von andern Ionen begleitet, wie es sich aus der Reaktion ergibt, z. B.:

$$Co^{..} + 2\,Cl' + 2\,NH_4^{\cdot} + Hg(SCN)_4'' \rightleftarrows CoHg(SCN)_4 + 2\,NH_4^{\cdot} + 2\,Cl'.$$

Aus der Gleichung ersieht man, daß die begleitenden Ionen $NH_4^{\cdot}$ und $Cl'$ nicht an der Reaktion teilgenommen haben. Es liegt nun nahe, festzustellen, wie weit diese notwendig begleitenden Ionen Einfluß haben auf die eigentliche Reaktion zwischen den Haupt-Ionen, und zu untersuchen, ob ihre Anwesenheit die Reaktion günstig oder ungünstig beeinflussen muß und in welchem Maße. Ich meine damit natürlich den Einfluß der fremden Stoffe auf die Löslichkeit des erhaltenen Niederschlags.

Eine Einsicht darin kann man erlangen durch Untersuchung:

---

[1]) Mikrochemie **7**, 10 (1929); vergl. diese Ztschrft. **99**, 200 (1934). — [2]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **25**, 52 (1927); vergl. diese Ztschrft. **89**, 179 (1932). — [3]) Chem. Weekbl. **29**, 118 (1932); vergl. diese Ztschrft. **99**, 15 (1934). — [4]) Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 152 (1931); vergl. diese Ztschrft. **99**, 200 (1934). — [5]) Pharm. Tijdschrift Nr. 9, **10**, **11** (1931).

1. der Löslichkeit von $CoHg(SCN)_4$ in reinem Wasser;
2. der Löslichkeit von $CoHg(SCN)_4$ in Gegenwart von verschiedenen Salzen vergleichbarer Konzentrationen.

Bestimmung der Löslichkeit: Da es sich um die Löslichkeit eines fast unlöslichen Salzes handelt, habe ich die Löslichkeitsbestimmungen bei den höchst möglichen Temperaturen ausgeführt und Löslichkeitskurven in Funktion der Temperatur bestimmt. Die benutzte Methode gründet sich auf das Prinzip, daß im Augenblick des Verschwindens des letzten Kryställchens die Lösung gerade in bezug auf das anwesende Salz gesättigt ist. Das setzt voraus, daß das Löslichkeitsgleichgewicht schnell genug erreicht werden muß.

Arbeitsweise: In einem elektrisch heizbaren Thermostaten wurden zugeschmolzene Reagensgläser mit abgewogenen Mengen der festen Verbindung $CoHg(SCN)_4$ in abgewogenen Mengen Salzlösung von bestimmter Konzentration aufgehängt und mit Hilfe eines elektrischen Exzenters automatisch hin und her geschüttelt. Die Erwärmung war so geregelt, daß die Temperaturerhöhung innerhalb 2—3 Minuten nur etwa $1^0$ C betrug.

Bereitung der Reagenzien: Die Verbindung $CoHg(SCN)_4$ wurde bereitet durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von reinem Kobaltchlorür mit $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$. Der erhaltene Niederschlag wurde gründlich gewaschen und während mehrerer Tage bis zu konstantem Gewicht an der Luft getrocknet. Alle die übrigen Salze waren reine Reagenzien von Merck.

Löslichkeit von $CoHg(SCN)_4$ in reinem Wasser: Die Löslichkeit von $CoHg(SCN)_4$ in reinem Wasser wurde schon früher von A. De Sweemer[1]) bestimmt. Ich habe mich auf einige Bestimmungen bei höherer Temperatur beschränkt (Tabelle S. 112). Beim Vergleich mit der Löslichkeit in Salzlösungen ergab sich der Einfluß der Anwesenheit der Salze, so daß hierüber weitere Versuche erforderlich waren.

Löslichkeit von $CoHg(SCN)_4$ in normalen Alkalichlorid-Lösungen: Wenn man als Reagens auf das Kobalt-Ion ($Co^{\cdot\cdot}$ in $CoCl_2$), $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$, bezw. $K_2Hg(SCN)_4$ oder $Na_2Hg(SCN)_4$ nimmt, so bekommt man, unter der Voraussetzung, daß man mit genau äquivalenten Mengen arbeitet, als Endresultat den $CoHg(SCN)_4$-Niederschlag in einer Auflösung von $NH_4Cl$, bezw. KCl oder NaCl. Der Unterschied zwischen der Löslichkeit von $CoHg(SCN)_4$ einerseits in reinem Wasser und andererseits in diesen Alkalichlorid-Lösungen ist durch die Anwesenheit der $Cl'$-Ionen und der $NH_4^{\cdot}$-, resp. $K^{\cdot}$- oder $Na^{\cdot}$-Ionen, verursacht. Wenn man nun die Löslichkeit von $CoHg(SCN)_4$ in $NH_4Cl$-, KCl- und NaCl-Lösungen von äquivalenten Konzentrationen (hier n) bestimmt, so ist

[1]) Mikrochemie **12**, 223 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 118 (1933).

in diesen drei Fällen der Cl'-Ioneneinfluß ähnlich, deshalb kann allein der Einfluß der $[NH_4^{\cdot}]$, $[K^{\cdot}]$ und $[Na^{\cdot}]$ für Unterschiede der Wirkung der verschiedenen Salze in Betracht kommen.

Auf diese Weise habe ich eine ganze Reihe von Bestimmungen durchgeführt mit $CoHg(SCN)_4$ in n-Lösungen von $NH_4Cl$, KCl und NaCl, deren Ergebnisse in der Tabelle (S. 112) und in Kurvenform (Abb. 7) wiedergegeben sind.

Erklärung der Resultate: Aus den gefundenen Werten ergibt sich, daß das zuverlässige Gebiet sich erstreckt zwischen 45—50° und 75° C. Unter 40° findet das Eintreten des Gleichgewichts nicht mehr schnell genug statt, man bekommt daher leicht zu hohe Temperaturwerte. Über 80° wird $CoHg(SCN)_4$ allmählich zersetzt, die entstandenen Produkte lösen sich schwer auf und daher empfängt man hier den

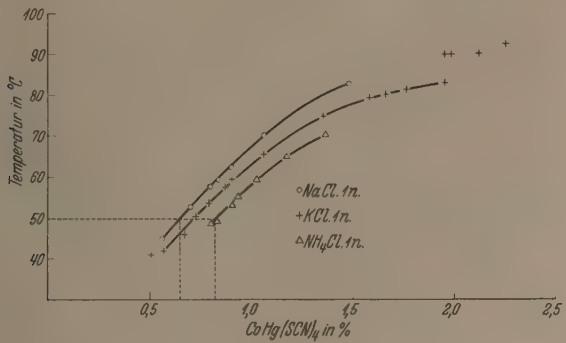



Abb. 7.

Eindruck von zu hohen Temperaturwerten. Mit Hilfe der Kurve in dem Gebiet 45°—50° bis 75° ist Interpolation möglich.

Aus den vorliegenden Resultaten ergibt sich, daß die Löslichkeit von $CoHg(SCN)_4$ abnimmt von $NH_4Cl$ nach KCl und noch mehr nach NaCl, woraus folgt, daß $Na_2Hg(SCN)_4$ als Reagens besser ist als $K_2Hg(SCN)_4$, das selber besser ist als $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$. Der Unterschied der Löslichkeit bei 50° geht von 0,65% $CoHg(SCN)_4$ in n-NaCl-Lösung bis 0,83% in n-$NH_4Cl$-Lösung, was keineswegs zu vernachlässigen ist.

Schluß und Zusammenfassung: Aus Löslichkeitsbestimmungen erhellt, daß von den Doppelalkaliquecksilberrhodaniden $Na_2Hg(SCN)_4$ das beste Reagens auf Kobalt ist und daß die Empfindlichkeit in bezug auf Kobalt fortschreitend größer wird, je nachdem man mit $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$ arbeitet oder mit $K_2Hg(SCN)_4$, um am größten zu werden bei dem Gebrauch des $Na_2Hg(SCN)_4$-Reagenses. Der Unterschied der Löslichkeit von $CoHg(SCN)_4$ ist ziemlich groß, nämlich 0,2% oder beinahe das Doppelte der Löslichkeit von $CoHg(SCN)_4$ in reinem Wasser.

Tabelle
der Löslichkeit von $CoHg(SCN)_4$ in Alkalichloridlösungen und in reinem Wasser.

| Temperatur ° C | n-NaCl-Lösung % | n-KCl-Lösung % | n-$NH_4Cl$-Lösung % | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| 25 | — | — | — | 0,084 [A. De Sweemer] |
| 40 | — | — | — | |
| 41 | — | — | — | |
| 42 | — | 0,5653 | — | |
| 43 | — | — | — | |
| 44 | — | — | — | |
| 45 | 0,5625 | — | — | |
| 46 | — | 0,6730 | — | |
| 47 | — | — | — | |
| 48,5 | — | — | 0,800 | |
| 49 | — | — | — | |
| 49,5 | — | — | 0,8312 | |
| 51 | — | 0,7295 | — | |
| 52 | — | — | — | |
| 53 | 0,7012 | — | — | |
| 54 | — | 0,800 | 0,908 | |
| 55 | — | — | 0,935 | |
| 56 | — | — | — | |
| 57 | — | — | — | |
| 58 | 0,800 | 0,8795 | — | 0,1662 |
| 59 | — | 0,908 | — | |
| 59,5 | 0,841 | — | 1,024 | |
| 61 | — | — | — | |
| 62 | — | — | — | |
| 62,5 | 0,908 | — | — | |
| 64 | — | — | — | |
| 65 | — | — | 1,177 | |
| 66 | — | 1,068 | — | |
| 67 | — | — | — | |
| 68 | — | — | — | |
| 69 | — | — | — | |
| 70 | 1,065 | — | 1,363 | |
| 71 | — | — | — | |
| 72 | — | — | — | |
| 73 | — | — | — | |
| 74 | — | — | — | |
| 74,5 | — | 1,3575 | — | |
| 76 | — | — | — | |
| 77 | — | — | — | |
| 78 | — | — | — | |
| 79,5 | — | 1,5851 | — | |

Fortsetzung der Tabelle.

| Temperatur °C | n-NaCl-Lösung % | n-KCl-Lösung % | n-$NH_4Cl$-Lösung % | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| 80 | — | 1,670 | — | |
| 81,5 | — | 1,770 | — | |
| 82,5 | 1,487 | — | — | |
| 83 | — | 1,958 | — | |
| 84 | — | — | — | |
| 85 | — | — | — | |
| 86 | — | — | — | |
| 87 | — | — | 1,947 | |
| 88 | — | — | — | |
| 89 | — | — | 2,4214 | |
| 90 | — | 1,958 | 2,133 | |
| 91 | — | 1,987 | — | |
| 92 | — | 2,132 | — | |
| 93 | — | 2,260 | — | |

# Über eine neue potentiometrische Methode für die Bestimmung der Sulfite.

Von

**G. Spacu und C. Drăgulescu.**

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität zu Cluj (Rumänien).

[Eingegangen am 9. Februar 1935.]

In einer früheren Mitteilung[1]) haben wir die Bedingungen festgestellt, unter denen sich die Reaktion

$$2\,Ag^{\cdot} + SO_3'' \longrightarrow Ag_2SO_3$$

für die potentiometrische Bestimmung des Sulfit-Ions eignet. Im folgenden geben wir eine neue Methode, die für die potentiometrische Titration des Sulfit-Ions die Bildung der Komplexverbindung $[Hg(SO_3)_2]Na_2$ benutzt.

Beim potentiometrischen Studium der Mercurisulfitverbindungen stellten wir fest, daß $[Hg(SO_3)_2]Na_2$ die einzige Komplexverbindung ist, welche das Mercurichlorid mit Natriumsulfit in wäßrigen Lösungen bildet.

Die Bildung dieser Verbindung, nach der Gleichung

$$2\,Na_2SO_3 + HgCl_2 = [Hg(SO_3)_2]Na_2 + 2\,NaCl$$

ist durch einen merklichen Potentialsprung angezeigt.

[1]) Diese Ztschrft. **100**, 259 (1935).

Für die Ausführung der Bestimmung haben wir auch diesmal die von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt angegebene Kompensationsanordnung benutzt, indem wir einen mit Quecksilber überzogenen Platindraht als Indikatorelektrode und eine Kalomel-Normalelektrode als Vergleichselektrode angewendet haben. Die Titration führten wir in einem Becherglas aus, in welchem wir zur Alkalisulfitlösung eine $HgCl_2$-Lösung von geeigneter Konzentration hinzusetzten, deren Titer nach der von G. Spacu und G. Suciu[1]) gegebenen Methode bestimmt war.

Die direkte Titration des Sulfit-Ions mit $HgCl_2$ wird dadurch ermöglicht, daß diese zwei Komponenten in wäßriger und schwach alkoholischer Lösung nur diese einzige komplexe Verbindung bilden, welche man direkt erhält, sei es, daß man von $Na_2SO_3$ ausgeht und mit $HgCl_2$ titriert, oder umgekehrt, was einen Vorteil dieser neuen Methode gegenüber der Titration mit $AgNO_3$ ist.

Da die Komplexverbindung $[Hg(SO_3)_2]Na_2$ in Wasser löslich ist, gibt der Potentialsprung den Eintritt der Hg-Ionen in das komplexe Anion $[Hg(SO_3)_2]''$ an, ohne daß sich zugleich eine feste Phase ausscheidet. Man kann jedoch die Ausscheidung der komplexen Verbindung als feine weiße Krystalle bewirken, wenn die Titration in alkoholischer Lösung ausgeführt wird. Unter diesen Bedingungen wird auch der Potentialsprung beträchtlich erhöht. Eine Konzentration über 30% Alkohol erhöht die Genauigkeit der Titration nicht mehr. Übrigens ist dieselbe schon sehr zufriedenstellend = 0,2%.

Tabelle I.

8 *ccm* $Na_2SO_3$-Lösung, T = 0,0245 + 4 *ccm* Alkohol.

| V *ccm* $HgCl_2$-Lösung T=0,03082 | E Millivolt | $\frac{dE}{dV}$ | |
|---|---|---|---|
| 0 | — 290 | | |
| 2 | 190 | | |
| 3 | 180 | | |
| 4 | 156 | | |
| 4,8 | 120 | 100 | |
| 4,9 | 110 | 168 | |
| 5,0 | 93,2 | 552 | M |
| 5,1 | 38,0 | 368 | |
| 5,2 | — 1,2 | 120 | |
| 5,3 | + 13,2 | | |

Maximum bei 5,067; ber. 5,06.

Tabelle II.

8,015 *ccm* $Na_2SO_3$-Lösung, T = 0,02509 + 8 *ccm* Alkohol.

| V *ccm* $HgCl_2$-Lösung T=0,03082 | E Millivolt | $\frac{dE}{dV}$ | |
|---|---|---|---|
| 0 | — 320 | | |
| 2 | 243 | | |
| 3 | 222 | | |
| 4 | 199 | | |
| 4,8 | 160 | | |
| 4,9 | 150 | 120 | |
| 5,0 | 138 | 250 | |
| 5,1 | 113 | 640 | M |
| 5,2 | — 49 | 617 | |
| 5,3 | + 12,7 | 179 | |
| 5,4 | 30,6 | | |

Maximum bei 5,194; ber. 5,19.

[1]) Diese Ztschrft. **78**, 244 (1929).

Bei gleichartig ausgeführten Versuchen sind in der folgenden Übersicht statt der Tabellen III und IV nur diejenigen Millivolt angeführt, zwischen denen die Maxima beobachtet wurden, sowie die Anzahl *ccm* $HgCl_2$-Lösung, die zu ihrer Erreichung nötig waren.

Die Titration des $SO_3''$-Ions gelingt auch in Gegenwart des $SO_4''$-Ions, wie aus den beigefügten Tabellen ersichtlich ist, was wiederum einen neuen Vorteil gegenüber der früheren Methode bildet.

Übersicht:

| Versuche Nr. | Die zu titrierende Lösung | Millivolt | | *ccm* $HgCl_2$-Lösung T = 0,03082 | Maximum berechnet |
|---|---|---|---|---|---|
| III | 8 *ccm* $Na_2SO_3$, T = 0,0245 + 4 *ccm* Alkohol | −75,4 | −27,5 | 5,054 | 5,06 |
| IV | 8 *ccm* $Na_2SO_3$, T = 0,02509, + 8 *ccm* Alkohol | −121 | −61,8 | 5,191 | 5,181 |

Tabelle V.

8 *ccm* $Na_2SO_3$-Lösung, T = 0.02509 + 4 *ccm* Alkohol + 0,1 *g* $Na_2SO_4$

| V *ccm* $HgCl_2$-Lösung T = 0,03082 | E Millivolt | $\frac{dE}{dV}$ | |
|---|---|---|---|
| 0 | −284 | | |
| 2 | 184 | | |
| 3 | 167 | | |
| 4 | 150 | | |
| 4,8 | 118 | | |
| 4,9 | 111 | 80 | |
| 5,0 | 103 | 146 | |
| 5,1 | 88,4 | 444 | M |
| 5,2 | 44,0 | 410 | |
| 5,3 | −3,0 | 169 | |
| 5,4 | +13,9 | | |
| 5,5 | 24 | | |

Maximum bei 5,19; ber. 5,181.

Tabelle VI.

8 *ccm* $Na_2SO_3$-Lösung, T = 0,02509, + 4 *ccm* Alkohol + 0,1 *g* $Na_2SO_4$

| V *ccm* $HgCl_2$-Lösung T = 0,03082 | E Millivolt | $\frac{dE}{dV}$ | |
|---|---|---|---|
| 0 | −290 | | |
| 2 | 186 | | |
| 3 | 167 | | |
| 4 | 144 | | |
| 4,8 | 120 | | |
| 4,9 | 115 | 70 | |
| 5,0 | 108 | 174 | |
| 5,1 | 90,6 | 444 | M |
| 5,2 | 46,2 | 426 | |
| 5,3 | −3,6 | 189 | |
| 5,4 | +15,3 | | |
| 5,5 | 28,9 | | |

Maximum bei 5,193; ber. 5,181.

Eine Titration dauert nach diesem Verfahren höchstens 1 Stunde.

Auch bei dieser neuen Methode wurden dieselben Vorsichtsmaßregeln wie bei der Methode mit $AgNO_3$[1]) eingehalten, um die Oxydation

[1]) Diese Ztschrft. **100**, 259 (1935).

des zu titrierenden Sulfites und die Zersetzung der gebildeten Komplexverbindung zu vermeiden. Die Titration wurde auch diesmal bei gewöhnlicher Temperatur unter einem durch die Titrierflüssigkeit selbst durchgeleiteten Methangasstrom, ausgeführt. Um eine Einwirkung des Tageslichtes zu vermeiden, wurde das Becherglas mit schwarzem Papier umwickelt.

Das Umschlagpotential für das $SO_3''$-Ion gegen die Kalomelelektrode ist $E_U = -0{,}07$ V.

---

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

**L. Fresenius. R. Strohecker.**

**Literatur.** R. Abegg, Fr. Auerbach, I. Koppel, Handbuch der anorganischen Chemie. Verbindungen des Eisens. IV. Band, 3. Abt., zweiter Teil B, Lieferung 3. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1935. Preis geh. RM. 28.—.

Mit dem Erscheinen der vorliegenden Lieferung ist der die Verbindungen des Eisens behandelnde Band zum Abschluß gekommen. Behandelt werden die Katalyse durch Eisen, die analytische Chemie des Eisens und die kolloiden Eisenverbindungen. Außerdem wird ein kurzer Überblick über die biologische Bedeutung des Eisens gegeben. Die analytischen Angaben sind naturgemäß nur kurz, bringen aber sehr zahlreiche wertvolle Angaben über die neuere Literatur.

A. von Antropoff, Experimentelle Einführung in die Chemie. 3. Aufl. Verlag von Leopold Voss, Leipzig 1935. Preis brosch. RM. 2.70.

Die vorliegende Anleitung ist aus Einführungskursen hervorgegangen, die der Verfasser in Riga und Karlsruhe gehalten hat. Zweck dieser Kurse war, in der auch in dem viel benutzten Buch von Haber-Smith gewählten Art, dem Anfänger neben der Einführungsvorlesung in die Chemie eine Gelegenheit zu praktischen und belehrenden Versuchen zu geben. In diesem Sinn sind auch die vorliegenden Vorschriften zusammengestellt, die nicht eigentlich Neues bringen, aber in recht glücklicher Art so gehalten sind, daß der Lehrzweck der Versuche und die Gewöhnung an das chemische Arbeiten und Denken nach Möglichkeit erreicht wird.

Remsen-Reihlen, Einleitung in das Studium der Chemie. 9. Aufl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1935. Preis geb. RM. 10.—.

Die als Remsen-Seubert viel benutzte Einführung in das Studium der Chemie ist nunmehr von H. Reihlen völlig neu bearbeitet worden. Es handelt sich um ein ausgesprochenes Anfängerbuch, in dem versucht wird, den naturwissenschaftlichen Anfänger so in die Chemie einzuführen,

daß er nicht durch die Fülle des Stoffes verwirrt wird, sondern möglichst frühzeitig sich an das chemische Denken gewöhnt und einsehen lernt, daß es mit Hilfe der Theorie weniger schwierig ist, sich in der Fülle der einzelnen Verbindungen zurecht zu finden, als das zunächst wohl jedem Anfänger scheint.

Wilhelm Böttger, Die chemische Analyse. E. Brennecke, K. Fajans, N. H. Furman und R. Lang, Neuere maßanalytische Methoden. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1935. Preis geb. RM. 19 80.

Als 33. Band der Sammlung „Die chemische Analyse" ist eine Zusammenstellung neuerer maßanalytischer Methoden erschienen, die nach dem Wunsche des Herausgebers dazu dienen soll, die Einführung der reichen und wichtigen Ergebnisse der in den letzten 20 Jahren ausgeführten Arbeiten auf maßanalytischem Gebiet in die Praxis zu erleichtern und zu beschleunigen. Es werden behandelt: Die Beseitigung des Titrierfehlers bei acidi- und alkalimetrischen Titrationen, Chrom II-salzlösungen als maßanalytisches Reduktionsmittel, sowie Oxydations-Reduktionsindikatoren von Erna Brennecke; Cer IV-sulfat als maßanalytisches Oxydationsmittel von H. Howell Furman; Jodat- und Bromatmethoden von R. Lang; Adsorptionsindikatoren für Fällungstitrationen von K. Fajans. Das Buch bringt jedem Analytiker reiche Anregung und kann aufs wärmste empfohlen werden.

F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1935. Preis geb. RM. 28.—.

Die an dieser Stelle[1]) ja bereits eingehend besprochene Anleitung zur qualitativen Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen von F. Feigl ist nach nur 3 Jahren in einer zweiten, wesentlich erweiterten Auflage erschienen. Diese Tatsache zeigt, welche Bedeutung die Arbeit Feigls gewonnen hat und wie vielfach die Tüpfelreaktionen bereits praktisch angewendet werden. Die Neuauflage ist namentlich im praktischen Teil wesentlich erweitert durch Aufnahme vieler Arbeitsergebnisse des Verfassers und seiner Mitarbeiter. Nach unseren Erfahrungen wird jeder, der einmal Tüpfelreaktionen benutzt hat, diese in allen geeigneten Fällen mit Vorliebe verwenden. Die klaren und zuverlässigen Arbeitsvorschriften ermöglichen auch bei minimalen Substanzmengen ein äußerst sicheres Arbeiten.

H. Mathieu, Manuel d'analyse chimique qualitative et quantitative. Verlag von Masson et Cie., Paris 1934. Preis geb. Fr. 70.—.

Im Rahmen eines etwa 700 Seiten umfassenden Bandes gibt H. Mathieu eine für Anfänger bestimmte Einleitung in die qualitative und quantitative Analyse. In im allgemeinen glücklicher Weise versucht der Verfasser, die Benutzung der gegebenen Arbeitsvorschriften dadurch lehrreich zu gestalten, daß er allgemeine Bemerkungen und insbesondere

[1]) Vergl. diese Ztschrft. 85, 154 (1931).

Hinweise auf die Fehlerquellen so einschaltet, daß der Studierende zu eigenem Nachdenken gezwungen wird. Gegen die gegebenen Arbeitsvorschriften und ihre Auswahl ist, soweit wir sehen, nichts einzuwenden.

W. Klemm, Anorganische Chemie. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1935. Preis geb. RM. 1.62.

In der Sammlung Göschen ist eine recht wertvolle und trotz der gebotenen Kürze erstaunlich inhaltsreiche Darstellung der anorganischen Chemie von W. Klemm erschienen. Neben den notwendigen Einzelangaben wird verhältnismäßig viel Theorie gebracht und dadurch ein recht übersichtliches Bild vom gegenwärtigen Stande der anorganischen Chemie gegeben.

G. Jander und F. Jahr, Maßanalyse. I. und II. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1935. Preis geb. je RM. 1.62.

Einen zuverlässigen Führer durch das Gesamtgebiet der Maßanalyse stellen die vorliegenden in der Sammlung Göschen erschienenen Bändchen dar, in denen die wichtigsten Verfahren und die zugrundeliegenden theoretischen Gesetzmäßigkeiten übersichtlich dargestellt werden.

J. Meisenheimer, Der Aufbau der Moleküle aus den Atomen.

H. Reihlen, Valenzprobleme der anorganischen Chemie.

A. Kohlrausch, Körperliche und physische Lebenserscheinungen. Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart 1934. Preis kart. je RM. 1.35.

Aus der Vortragsreihe „Moderne Naturwissenschaft" liegen uns die oben genannten Hefte vor. In jedem von ihnen versucht ein besonders sachverständiger Forscher die behandelten Fragen in einer auch weiteren Kreisen verständlichen Weise darzustellen. Wir haben den Eindruck, daß dies Ziel in allen drei Fällen erreicht wird. L. Fresenius.

**Zum Aufschluß von Silicaten, Ferrosilicium, Feldspat, Bauxit** und ähnlichen Stoffen empfehlen P. V. Peterson und F. W. Bergstrom[1]) die Verwendung einer Natriumamidschmelze bei 330°. Bei höheren Temperaturen verflüchtigt sich Natriumamid. Die Aufschlußzeit beträgt je nach dem Material 30 Minuten bis 3 Stunden. Tonerde ist selbst nach 9 Stunden noch nicht aufgeschlossen. Auch metallisches Aluminium bleibt bei 375° unangegriffen. Zur Ausführung des Aufschlusses verwendet man 20 *g* Natriumamid und 0,5 *g* Substanz in einem 100 *ccm*-Nickeltiegel. Während des Erhitzens wird ein Ammoniakstrom durch die Schmelze geleitet. R. Strohecker.

**Mit der Methode von J. Cribier[2]) zur Bestimmung von Arsenspuren** haben sich H. Griffon und M. Buisson[3]) eingehend befaßt. Die Methode beruht darauf, daß zunächst Arsenwasserstoff gebildet wird, den man dann auf mit Quecksilber- oder Silbersalzen getränktes Filtrierpapier einwirken läßt, wobei charakteristische Färbungen entstehen, deren Ausmaße einen Schluß auf den vorhandenen Arsengehalt zulassen.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 136 (1934). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **24**, 241 (1921); vergl. diese Ztschrft. **65**, 461 (1924/25). — [3]) Bull. soc. chim. de France [4] **53**, 1548 (1933).

Die Methode von Cribier stimmt im Prinzip mit der von H. Schröder und W. Lühr[1]) angegebenen Ausführungsform der Gutzeitschen Methode überein, über die an dieser Stelle schon berichtet wurde. Die Verfasser kommen zu dem Ergebnis, daß die Methode von Cribier sehr exakte Werte liefert, notwendig erscheint nur, daß von jedem, der damit arbeitet, eine eigene Eichskala aufgestellt wird. R. Strohecker.

**Mit dem Nachweis von Chloriden neben anderen Halogeniden** hat sich W. Brash[2]) befaßt. Man fällt zunächst die Halogenide mittels Silbernitrats aus, filtriert ab und wäscht so lange, bis alles lösliche Silbersalz entfernt ist. Man verteilt dann den Niederschlag in Wasser, fügt etwas Kaliumferricyanidlösung und einige Tropfen verdünntes Ammoniak zu. Bei Anwesenheit von Chloriden entsteht ein brauner Niederschlag von Silberferricyanid. Die Methode ist einfach, sie eignet sich besonders bei der Prüfung photographischer Emulsionen. Es muß im übrigen darauf geachtet werden, daß nicht zu viel Ammoniak zugesetzt wird.

R. Strohecker.

## IV. Spezielle analytische Methoden.

### 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

**L. Fresenius. R. Strohecker.**

**Literatur.** A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans, Handbuch der Lebensmittelchemie. VI. Band: Alkaloidhaltige Genußmittel, Gewürze, Kochsalz. Verlag von Julius Springer, Berlin 1934. Preis geb. RM. 79.60.

Der noch von dem leider so früh verstorbenen J. Tillmans herausgegebene VI. Band des Handbuchs der Lebensmittelchemie behandelt die alkaloidhaltigen Genußmittel und ihre Ersatzstoffe, sowie Gewürze und Kochsalz. Die einzelnen Abschnitte sind durchweg von auf dem betreffenden Gebiet besonders sachverständigen Fachgenossen bearbeitet. Das Buch bringt dementsprechend nicht nur eine Zusammenstellung des in der Literatur zerstreuten Materials, sondern auch vieles, was man anderswo schwer oder gar nicht findet. Es wird daher niemand über die in diesem Bande behandelten Gebiete arbeiten können, ohne das Handbuch zu Rate zu ziehen.

W. Nathusius und H. Nelson, Milchgesetz nebst Ausführungsbestimmungen. Nachtrag 1934. Carl Heymanns Verlag, Berlin 1934. Preis geh. RM. 2.—.

Zu dem an dieser Stelle[3]) besprochenen Kommentar für das Milchgesetz ist ein Nachtragsheft erschienen, in dem die in der Zwischenzeit erschienenen zahlreichen Änderungen und Neufestsetzungen mitgeteilt werden. Es sind der Reihe nach die einzelnen gesetzlichen Bestimmungen und Verordnungen abgedruckt. Weitere Erläuterungen werden nicht gegeben.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 168 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 454 (1934). — [2]) Analyst **58**, 686 (1933). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 228 (1932).

W. Hiltner, Ausführung potentiometrischer Analysen nebst vollständigen Analysenvorschriften für technische Produkte. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis brosch. RM. 6.60.—.

Den überaus zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten über potentiometrische Methoden entspricht die Einführung in die Praxis wohl noch nicht ganz, obschon es auch nach unseren Erfahrungen viele Fälle gibt, in denen die neue Arbeitsweise rascher und sicherer zum Ziel führt als die altgewohnte. Die vorliegende Anleitung zu potentiometrischen Arbeiten ist aus zum Teil ja an dieser Stelle mitgeteilten[1]) Erfahrungen des Verfassers im Chemischen Institut der Universität Breslau hervorgegangen. Sie enthält neben einer etwa 40 Seiten umfassenden theoretischen Einleitung eine große Reihe praktischer Vorschriften, bei denen jeweils auch Angaben über Genauigkeit und Empfindlichkeit gemacht sind, sodaß der Benutzer rasch feststellen kann, ob eine bestimmte Methode für den ihm vorliegenden Fall in Betracht kommt.

E. Prinz und R. Kampe, Handbuch der Hydrologie. Zweiter Band: Quellen. Verlag von Julius Springer, Berlin 1934. Preis geb. RM. 24.50.

Als zweiter Band des Handbuchs der Hydrologie ist eine Bearbeitung aller mit Quellen zusammenhängenden Fragen erschienen, die mancherlei neues bringt. Die Süßwasserquellen hat E. Prinz behandelt, die Mineralquellen R. Kampe. Die reichen eigenen Erfahrungen Kampes und die Verwertung seiner jahrzehntelangen Beobachtungen machen den zweiten Teil des Buches besonders wertvoll, da bisher eine derartige, vom Standpunkt des Ingenieurs und Geologen verfaßte Bearbeitung des Mineralquellengebietes noch fehlte. Jeder, der sich mit der Untersuchung und Begutachtung von Quellen zu befassen hat, wird in Zukunft dieses Buch zu Rate ziehen. Auch der erste Teil bringt nicht nur eine klare systematische Darstellung aller für Süßwasserquellen in Betracht kommenden Fragen, sondern auch viele eigene Erfahrungen des Verfassers.

L. Fresenius.

**Untersuchung von Milch.** Zu der Gefrierpunktsbestimmung der Milch nach der Hortvet-Methode[2]) bemerkt E. V. Jones[3]) folgendes: Läßt man den Impfkrystall in dem Apparat während des Klopfens am Thermometer, so erhält man abweichende Gefrierpunkte. Der Verfasser fand so an Stelle des richtigen Nullpunkts von $+0{,}022^0$ den Wert $+0{,}040^0$, also einen erhöhten Wert. Nimmt man den Impfkrystall vor dem Klopfen heraus, so erhält man konstante Werte, während man im umgekehrten Fall schwankende, erhöhte Werte feststellt.

J. R. Stubbs und G. D. Elsdon[4]) haben bei tausend Milchproben den Gefrierpunkt nach der Hortvet-Methode ermittelt. Sie stellten dabei Schwankungen von $-0{,}529$ bis $-0{,}563$ fest. Im Mittel lag der Gefrierpunkt bei $-0{,}544$. Zwischen Morgen- und Abendmilch und

[1]) Diese Ztschrft. **91**, 401 (1933); **95**, 37 (1933); **97**, 172 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 146 (1927); **94**, 216 (1933). — [3]) Analyst **59**, 29 (1934). — [4]) Analyst **59**, 146 (1934).

zwischen der Milch verschiedener Monate wurden keine nennenswerten Unterschiede festgestellt. Eine Beziehung zwischen Gefrierpunkt und fettfreier Trockenmasse war nicht erkennbar.

Zur Milchfettbestimmung empfiehlt E. B. Grayson[1]) zwecks Ablesung der Gerber-Röhrchen, die mitunter gewisse Schwierigkeiten bereitet, folgende Apparatur: Eine Wand eines lichtundurchlässigen Kastens, dessen Höhe etwas größer ist als die Länge des Gerber-Rohres und dessen Breite nicht weniger als 7,5 *cm* beträgt, wird durch eine Glasplatte ersetzt, die auf der Innenseite mit Papier bedeckt ist. Im Innern des Kastens bringt man eine Glühlampe an. Den Kasten befestigt man an der Wand. Bei der Ablesung hält man die Gerber-Röhre im Abstand von etwa 1 *cm* von dem Kasten entfernt, wobei beide Menisken gut erkannt werden.

Zum Nitratnachweis macht W. F. Elvidge[2]) darauf aufmerksam, daß bei Verwendung von chlorhaltigen Desinfektionsmitteln in Milchbetrieben u. U. leicht ein Nitratgehalt nach der Diphenylaminprobe vorgetäuscht werden kann, da Chlor und auch andere Oxydationsmittel mit Diphenylamin-Schwefelsäure reagieren. Eine Unterscheidung von Nitraten und Hypochloriten durch die Orthotolidinprobe ist jedoch nicht möglich.

Zur Bestimmung von Eisen in Milch oder Blut empfehlen Gladys Leavell und N. R. Ellis[3]) folgende Methode, die der colorimetrischen Rhodanid-Methode überlegen sein soll. 1. *Bestimmung in Milch:* 5 *ccm* Milch werden mit 3 *ccm* konz. Schwefelsäure zersetzt und mit 2 *ccm* Perchlorsäure in einem Mikro-Kjeldahlkolben restlos zerstört. Dann wird der Überschuß an Perchlorsäure verjagt. Man bringt nun den Kolbeninhalt in ein 150 *ccm* Becherglas und macht die kalte Lösung unter Verwendung eines Tropftrichters mit Ammoniak alkalisch, indem man in die Flüssigkeit ein kleines Stück Lackmuspapier gibt. Hierauf säuert man wieder mit konz. Schwefelsäure gerade an und gibt darüber hinaus noch 5—10 Tropfen zu. Nunmehr setzt man 1 *ccm* Mercaptoessigsäure (4 *ccm* Mercaptoessigsäure gibt man zu einer Lösung von 8 *ccm* konz. Ammoniak in 50 *ccm* Wasser) zu und macht durch Zusatz von 1—2 *ccm* konz. Ammoniak stark alkalisch. Die dabei erhaltene gefärbte Lösung wird gegen Eisenstandardlösungen colorimetriert. 2. *Die Bestimmung in Blut* wird in gleicher Weise vorgenommen, nur daß man anfänglich 0,01 oder 0,02 *ccm* Blut und 1 *ccm* konz. Schwefelsäure und Perchlorsäure verwendet.

Zur Unterscheidung von frischem Rahm und Rahm, der durch Verdünnen mit Magermilch auf bestimmten Fettgehalt eingestellt worden ist, empfiehlt F. W. Richardson[4]) folgende Prüfung: Man schüttelt 5 *ccm* Rahm in einer Zentrifugenröhre mit dem gleichen Volumen Aceton und zentrifugiert nun die Mischung. Natürlicher Rahm zeigt dann keine ausgesprochene Schichtung, während mit Mager-

[1]) Analyst **59**, 29 (1934). — [2]) Analyst **59**, 170 (1934). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 46 (1934). — [4]) Analyst **58**, 686 (1933).

milch verdünnter Rahm verschiedene Schichten aufweist. Allerdings muß betont werden, daß sich die Prüfung nur für frischen Rahm eignet. R. Strohecker.

**Einen Beitrag zur Formalintitration der Proteine** hat D. W. Steuart[1]) geliefert. In einer kurzen Mitteilung teilt der Verfasser seine Befunde mit, die in nachstehender Tabelle zusammengestellt sind:

| | Stickstoffgehalt in % | Formoltitration *ccm* 0,1 n-Alkali-Lauge für 2 *g* | Verhältniszahl |
|---|---|---|---|
| Gelatine | 14,35 | 5,1 | 40 |
| Casein | 13,38 | 8,7 | 22 |
| Albumin | 11,98 | 5,2 | 33 |
| Pepton W. | 14,34 | 12,9 | 16 |
| Pepton A u. H. | 12,66 | 10,5 | 17 |
| Pepsin | 13,16 | 17,5 | 11 |
| Pankreatin | 11,14 | 34,0 | 5 |

R. Strohecker.

**Untersuchung von Fetten.** Helen L. Wikoff, Maribodine Busey und A. M. Kaplan[2]) haben eine Reihe von Erdnußbutterproben (10) analysiert. Unter Erdnußbutter versteht man die fein gemahlenen Erdnüsse. Nachstehende Tabelle gibt Aufschluß über das Ergebnis der Untersuchungen.

| | Schwankungen % | Durchschnittswert % |
|---|---|---|
| Brechungsindex | 1,4540 — 1,4749 | 1,4676 |
| Feuchtigkeit | 0,87 — 3,7 | 1,74 |
| Asche | 1,91 — 3,18 | 2,37 |
| | auf Trockensubstanz berechnet | auf Trockensubstanz berechnet |
| In Salzsäure unlösl. Asche | 0,07 — 0,25 | 0,17 |
| Fett | 39,45 — 52,34 | 46,70 |
| | auf Trockensubstanz berechnet | auf Trockensubstanz berechnet |
| Protein | 54,64 — 62,45 | 58,65 |
| | auf Trockensubstanz berechnet | auf Trockensubstanz berechnet |
| Chloride | — | 1,60 |
| | | auf Trockensubstanz berechnet |
| Reduzierende Zucker (Glucose) | 22,77 — 29,92 | 26,21 |
| | auf Trockensubstanz berechnet | auf Trockensubstanz berechnet |
| Rohfaser | 2,67 — 4,31 | 3,34 |
| Stärke | 14,46 — 21,43 | 17,91 |
| | auf Trockensubstanz berechnet | auf Trockensubstanz berechnet |
| Pentosane | 5,13 — 6,81 | 6,00 |

[1]) Analyst **58**, 754 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. **26**, 291 (1934).

Die Verfasser fanden, daß der Erdnußbutter bis 20% Wasser einverleibt werden konnten, ohne daß sich die äußere Beschaffenheit änderte.

Mit der Frage der Untersuchung von Sojalecithinprodukten hat sich M. Auerbach[1]) befaßt. Da Pflanzenlecithine in reiner Form nicht beständig sind, werden sie mit einem bestimmten Fett- oder Ölgehalt in den Handel gebracht, der sie beständig macht. In der Hauptsache wird hierzu Sojaöl verwendet. Zur Feststellung, wieviel Sojaöl in den Lecithinprodukten vorhanden ist, die für die Schokoladenindustrie bestimmt sind und daher als Fettphase möglichst kein Sojaöl, sondern Kakaobutter enthalten sollen, empfiehlt der Verfasser die Hexabromidzahl, da sowohl Kakaobutter wie auch fettfreies Sojalecithin keine Hexabromidzahlen aufweisen, während Sojaöl nennenswerte Hexabromidzahlen liefert. Der Verfasser ging dabei so vor, daß er zunächst das Sojaprodukt mit Aceton extrahierte, dann verseifte, aus der Seife die Fettsäuren nach der Bleisalz-Methode abtrennte und schließlich mit den flüssigen Fettsäuren die Bromierung vornahm. Die gefundene Hexabromidmenge wurde auf Linolensäure umgerechnet. Die Schriftleitung der Fettchem. Umschau bemerkt hierzu, daß nicht alle Sojaöle Hexabromidzahlen aufweisen, so daß die Methode nur bedingt tauglich ist.

F. M. Biffen und Foster Dee Snell[2]) fanden, daß bei der Extraktion von Öl aus einer Seifenemulsion dann gewisse Schwierigkeiten auftraten, wenn die Seife aus Triäthanolamin-oleat bestand. Beim Ausäthern dieser Emulsionen wurden höhere Extrakte erhalten als erwartet. Die Acidität der Auszüge war weit höher als diejenige der verwendeten Öle. Versuche zeigten, daß tatsächlich aus Triäthanolaminoleat durch Äther Ölsäure ausgezogen wurde.

Unter Zugrundelegung von Verseifungszahl, Reichert-Meißlzahl, Polenskezahl, Jodzahl und Refraktometerzahl hat W. Stoldt[3]) nachgeprüft, welchen Veränderungen das Butterfett durch den Backprozeß, in Sonderheit auch durch den Zusatz von Kaliumcarbonat als Triebmittel, erleidet. Es ergab sich, daß die genannten Konstanten durch den Backvorgang nicht nennenswert verändert wurden.

R. Strohecker.

**Einen sehr einfachen Nachweis von Schlempeessig in Weinessig** beschreibt H. Barsch[4]): In einem verschließbaren 50 *ccm*-Cylinder schüttelt man 20 *ccm* Weinessig 1 Minute lang tüchtig durch. Ist Schlempeessig zugegen, so entsteht ein feinporiger, dichter, weißer Schaum auf der Flüssigkeit, der mindestens ½ Stunde, bei höheren Zusätzen bis zu mehreren Stunden beständig ist. Reiner Weinessig liefert nur eine großporige Anhäufung von Luftblasen. 5% Schlempeessig lassen sich mit der Probe noch sicher erkennen. R. Strohecker.

---

[1]) Fettchem. Umschau **40**, 218 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 78 (1934). — [3]) Pharm. Zentralhalle **75**, 297 (1934). — [4]) Pharm. Zentralhalle **74**, 599 (1933).

**Untersuchung von Mehl.** C. W. Brabender[1]) weist auf die Bedeutung hin, die mechanische Apparate, wie der Farinograph und der Fermentograph für die Bestimmung der Weizenmehlqualität besitzen. An Hand von zahlreichen Diagrammen belegt der Verfasser die Eignung dieser Apparate für den genannten Zweck.

A. Kling, J. Froidevaux und F. Dubois[2]) haben die Rolle untersucht, die die Fettsubstanz in den Mehlen spielt. Sie haben einmal die Mehleigenschaften bei frischen unveränderten Mehlen geprüft, weiterhin haben sie die Mehle mit Petroläther entfettet, haben dann die entfetteten Mehle der Untersuchung unterworfen und haben schließlich die entzogenen Fettstoffe den entfetteten Mehlen wieder zugesetzt, wonach wieder die Mehleigenschaften durch Backversuch geprüft wurden. Es zeigt sich, daß in frisch gemahlenen Mehlen die Fettsubstanz verhältnismäßig träge dem Knetwasser gegenübertritt; in dem Maße aber, in dem das Mehl altert, bilden die bei dem Alterungsprozeß entstehenden Fettsäuren gegenüber dem Wasser aktive Zentren, die die Oberflächenspannung erniedrigen und damit die Teigeigenschaften beeinflussen. Die Verfasser haben ferner festgestellt, daß ein unter Luft aufbewahrtes Mehl bessere Teigeigenschaften liefert als ein unter Stickstoff aufbewahrtes Mehl.

Einen Beitrag zum Studium des Backfähigkeitswertes der Mehle haben G. de Condé und Ch. Heudebert[3]) geliefert. Sie fanden, daß zur Bestimmung der Backfähigkeit eines Mehles nicht nur der auf dem Feuchtklebergehalt (P) und dem Trockenklebergehalt (p) beruhende Wert

$$K = \frac{(P-p)}{P} \cdot 100$$

gute Dienste leistet, sondern daß mit noch besserem Erfolg der Wert

$$K' = \frac{(P-p)}{p} \cdot 100$$

herangezogen werden kann. Weiterhin gibt noch der Wert $A = P - p$ einen genügenden Aufschluß über die Mehlbeschaffenheit.

R. Strohecker.

**Eine neue Methode bei der Verwendung der Präcipitinprobe**[4]) beschreibt L. C. Haddon[5]). Sie gestattet das Arbeiten mit ganz geringen Substanzmengen. Man gibt hierzu einige Tropfen Antiserum auf einen Objektträger und verteilt die Masse zu einem kreisförmigen Film. Man läßt dann trocknen und gibt tropfenweise die verschiedenen Reagenzien auf den Film. In einem feuchten Raum läßt man 30 Minuten stehen und beobachtet dann mit schwacher Vergrößerung. Bei positivem Ausfall ist der Film merklich granuliert, während bei negativer Reaktion der Antiserumfilm klar in Lösung geht. In ähnlicher Weise kann die annähernde Bestimmung der Proteinkonzentration in den zu prüfenden

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **52**, 395 T (1933). — [2]) Compt. rend. **198**, 389 (1934). — [3]) Compt. rend. **197**, 1150 (1933). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **45**, 718 (1906). — [5]) Analyst **59**, 342 (1934).

Reagenzien durchgeführt werden. Man stellt sich zunächst aus 1%iger Gerbsäurelösung und 1%iger Essigsäure in physiologischer Kochsalzlösung durch Eintrocknen Filme her und tropft dann die zu untersuchende Flüssigkeit darauf. Man vergleicht das Ergebnis mit Verdünnungen bekannter Konzentration. R. Strohecker.

**Über Vorkommen und Ursprung von Blei in Sardinenkonserven** machten L. H. Lampitt und H. S. Rooke[1]) Mitteilung. Die Verfasser konnten erhebliche Bleigehalte in Ölsardinen feststellen. Von 596 Proben wiesen 37,0% 0—5 *mg* im *kg*, 32,6% 6—10 *mg* im *kg*, 18,8% 11—20 *mg*, 4,5% 21—30 *mg*, 4,2% 31—40 *mg*, eine Probe sogar 150 *mg* Blei im *kg* auf. Nachforschungen ergaben, daß die Bleigehalte auf die schlechte Verzinnung der verwendeten Grillapparate zurückzuführen waren.
R. Strohecker.

## 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

**K. Fresenius. H. Brückner. O. Wehrmann.**

**Silicate, Ton, keramische Massen.** Über die mechanische Analyse von Rohmaterial für die Keramik berichtet M. Larcheveque[2]). Zur Dispersitätsanalyse von Tonen, Kaolinen, Feldspatsanden usw. werden die gröberen Anteile mit Hilfe der Siebanalyse bestimmt und genaue Vergleiche von deutschen und französischen Siebnummern und der dazugehörigen Maschenweiten angestellt. Die mittleren Korngrößen werden dann mit Hilfe der Schlämmanalyse nach Schulze-Harkort bestimmt. Die auf diese Weise gewonnenen Fraktionen werden ihrer Korngröße nach nur in relativen Maßen angegeben. Zur Bestimmung der allerfeinsten Anteile, etwa von 20 $\mu$ ab, wird die Hilfe des Pipettierapparates nach Berg empfohlen. Zur genauen Identifizierung der einzelnen Anteile, zum mindesten hinsichtlich ihres keramischen Verhaltens, wird das Brennen derselben vorgenommen und von Schwindung und Porosität auf ihren mineralischen Charakter geschlossen.

Eine Vorrichtung zur Schlämmanalyse kleiner Substanzmengen hat M. Vendl[3]) angegeben: Der Auftrieb einer im Glasrohr senkrecht bewegten Messingwaagschale des Meßgeräts wird aus der Streckung der als Aufhängevorrichtung dienenden Spiralfeder bestimmt, die mit Hilfe eines mit Grob- und Feineinstellungsvorrichtung versehenen Triebwerks betätigt wird. Aus der Ablesung der Federlänge ergibt sich das dem Ablesungszeitpunkt entsprechende Sedimentgewicht. Die Meßmethodik wird am Beispiel der mechanischen Analyse eines feinkörnigen Mergels ausführlich erläutert.

Einen Schlämmapparat für Tone beschreibt W. Eichenberg[4]). Es hat sich bewährt, die Tonproben in Mengen von 850—1000 *g* in

[1]) Analyst **58**, 733 (1933). — [2]) Céramique **36**, 101 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 269 (1933). — [3]) Mitt. berg- u. hüttenmänn. Abt. Kgl. ung. Hochschule Berg- u. Forstwesen **4**, 104 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1818 (1933). — [4]) Zentrbl. f. Mineral., Geol. u. Paläont. Abt. B 1932, S. 221.

etwa 1500 *ccm* heißer, gesättigter Glaubersalzlösung in einem Emailletopf 20 Minuten lang zu kochen und dann durch Hineinsetzen des Topfes in kaltes Wasser rasch abzukühlen, so daß das auskrystallisierende Glaubersalz einen raschen Zerfall der Tonsubstanz zu einem schlammigen Brei bewirkt. Man verhindert durch Unterlegen eines Asbestdrahtnetzes, daß durch lokale Überhitzung des Emaillebelages beim Kochen sich Emaillescherben ablösen; man kann dann durch mehrfaches Aufkochen und Abkühlen des Gemischs etwa unzerfallene Tonsubstanz vollends zum Zerfall bringen, wobei man mit einem Holzlöffel umrührt. Den entstehenden Schlamm füllt man in den Schlämmapparat, der aus einer unten spitz zulaufenden, 750 *mm* langen, in einem Holzfuß stehenden Glasröhre von 180 *mm* lichter Weite besteht. Die obere Öffnung ist durch einen mittels Gummidichtung eingesetzten Schlämmkopf aus Nickel verschlossen, welcher ein, mittels Stopfbüchse eingesetztes, senkrecht verschiebbares, bis nahe in den zugespitzten Bodenteil reichendes Messingrohr von etwa 20 *mm* lichter Weite zum Zuführen des Wassers trägt; ferner besitzt dieser Schlämmkopf einen Siebteil, in den mittels Spannschraube auswechselbare Siebe eingesetzt werden können, und endlich führt vom Deckel ein rechtwinklig gebogenes Ableitungsrohr von etwa 30 *mm* lichter Weite das entstehende Schlämmgut seitlich ab. Man setzt zunächst ein gröberes Sieb ein, setzt den Schlämmkopf auf und schiebt das Zuleitungsrohr zunächst nur bis zur Hälfte ein; ein mäßiger Wasserstrom wird den im spitzkonischen Unterteil befindlichen Schlamm heftig aufwirbeln und die Gemengteile voneinander lösen. Man fängt das zuerst ablaufende trübe Wasser wieder auf, läßt den Cylinderinhalt durch Absetzen klar werden, gießt den Rückstand der aufgefangenen ersten trüben Lösung nochmals in den Cylinder zurück, spannt nun ein feineres Sieb in den Schlämmkopf und beginnt von neuem, indem man durch Herausziehen oder Hineinschieben des Zuleitungsrohres die Schnelligkeit des Aufwirbelns regelt. Zweckmäßigerweise bringt man den Rückstand der zuerst ablaufenden Teile nach dem Absitzen und Abgießen der klaren Lösung auch noch einmal zurück, spannt ein ganz feines Sieb ein und arbeitet nun mit ganz starkem Wasserstrom, bis die Flüssigkeit vollkommen klar abläuft und keine Salze mehr enthält; dann wird der Rückstand weiter untersucht. Der Verfasser schlägt vor, den Apparat nicht einzeln, sondern in Reihen, die in Kolonnen hintereinandergeschaltet sind, zu benutzen, deren Einzelelemente, mit Sieben von absteigender Lochweite versehen, eine Fraktionierung ermöglichen und regt an, Platinsiebe zu verwenden, die sich im Gebrauch am billigsten stellen.

Ein besonders einfaches Verfahren der Schlämmanalyse schildert H. Löber[1]). Zur Ausführung der Clausenschen Schlämm-Methode zum Getrenntauffangen der einzelnen Korngrößen benutzt der Verfasser einen langhalsigen Rundkolben von etwa 200 *ccm* Inhalt und eine etwa 108 *cm* lange Glasröhre von dem Kolbenhals entsprechendem Durchmesser von etwa 14 *mm* lichter Weite; beide Teile werden durch ein Stück Gummischlauch derart verbunden, daß die Ränder des

[1]) Zentrbl. f. Mineral., Geol. u. Paläont. Abt. B 1932, S. 364.

Kolbenhalses und des Glasrohrs noch $2\frac{1}{2}$ *cm* voneinander entfernt bleiben. Man verschließt das untere Ende des senkrecht aufgestellten Glasrohres, welches oben den Gummischlauch trägt, zunächst mit einem Stopfen und taucht es in ein mit Wasser gefülltes Becken, bringt die zu schlämmende abgewogene Probe (etwa 10 *g*) in den Kolben, füllt Kolben und Glasrohr bis obenhin mit Wasser und schüttelt den Kolben kräftig um. Nun verbindet man den Kolben, dessen Öffnung nach aufwärts gerichtet bleiben muß, damit noch nichts von dem Schlämmgut in das Fallrohr gelangt, mittels des Gummischlauchs mit dem Rohr, nimmt unter Wasser den Stopfen aus dem Rohr, verschließt die Öffnung mit dem Finger und ersetzt das untergestellte Becken durch eine gewogene, wassergefüllte kleine Porzellanschale. — Der Wassersäule des Apparats wird durch den Luftdruck das Gleichgewicht gehalten. — Nun schwenkt und dreht man den noch immer mit dem Hals nach aufwärts gehaltenen Kolben möglichst um und richtet ihn, während man mit einer Stoppuhr den Beginn des Schlämmens ($t_0 = 0$ Sekunden) feststellt, auf, so daß das Fallrohr sich jetzt unten befindet. Nach t Sekunden verschließt man wieder die untere Öffnung des Rohrs mit dem Finger, wechselt die untergestellte Porzellanschale durch eine zweite aus und gewinnt, so fortfahrend, eine zweite, dritte, vierte usw. Fraktion. Nach dem Absitzen, Dekantieren, Trocknen und Wägen werden diese Fraktionen weiter untersucht. Der Verfasser schlägt die Aufzeichnung einer Eichkurve vor, mittels welcher Fraktionen von verschiedenem hydraulischem Wert bestimmt werden können. Man stellt zu dem Zweck zahlreiche Fraktionen eines möglichst viele Korngrößen enthaltenden Gemisches mittels des oben beschriebenen Apparats her, mißt mikrometrisch die einzelnen Fraktionen, deren Fallzeiten man ja festgestellt hat, und erhält so die Eichkurve. Das einfache Verfahren und der einfache Apparat arbeiten bei 10 *g* Einwage mit großer Genauigkeit, da ein Wägefehler von selbst 0,1 *g* einer Fraktion erst einen Fehler von 1% verursachen würde.

Eine rationelle Schnellanalyse für die Rohstoffe der Keramik haben H. Harkort und H. J. Harkort[1]) ausgearbeitet. Die Verfasser betonen, daß es für die Beurteilung des Verhaltens beim Brennen wesentlich ist, die Mengen von Ton und Glimmer zu ermitteln, und weisen darauf hin, daß aus dem Glühverlust bei verschiedenen Temperaturen Schlüsse gezogen werden können. Etwa anwesende organische Stoffe kann man durch Erhitzen auf 220°, das Kohlendioxyd aus Carbonaten bei 500° und das Wasser aus Ton bei 1000° austreiben. werden, während Glimmer bei dieser Temperatur einen nennenswerten Glühverlust nicht aufweist.

Der eigentlichen Analyse soll eine mikroskopische Untersuchung vorausgehen zur Erkennung der vorhandenen Mineralreste, besonders der Anwesenheit von Carbonaten und zur Feststellung der Art und des Umfangs der organischen Substanz. Dann werden mehrere Gramm der Substanz im Wägegläschen bis zur Gewichtskonstanz bei 120° C getrocknet, im geschlossenen Exsiccator aufbewahrt und etwa 0,5 *g* für die Glühverlust-

[1]) Sprechsaal Keramik, Glas, Email **65**, 705, 723, 739 (1932).

bestimmung und etwa 1,0 *g* für den Schwefelsäureaufschluß abgewogen. Die erstere Probe wird 2 Stunden bei 220° C erhitzt und sofort nach dem Erkalten gewogen, dann 5 Stunden bei genau 500° C (Temperaturschreiber) weiter erhitzt, erkalten gelassen und wieder sofort gewogen; weiter 2 Stunden auf 1000° C erhitzt, erkalten gelassen und wie oben gewogen. Die zweite Probe von etwa 1,0 *g* wird mit wenig Wasser angeschlämmt und mit 1 Tropfen Ammoniak versetzt; dann gibt man 20 *ccm* konz. Schwefelsäure zu, erhält im Wasserbad oder auf dem Asbestteller bedeckt 3 Stunden nahe bei dem Siedepunkt und raucht die Schwefelsäure ab. Der Rückstand wird mit 30 *ccm* konz. (37%iger) Salzsäure etwa ¼ Stunde erwärmt, dann wird durch ein Doppelfilter in einen 500 *ccm*-Kolben hineinfiltriert, der Rückstand zuerst mit 5%iger Salzsäure und mit warmem Wasser Cl-frei ausgewaschen. In 200 *ccm* des zu 500 *ccm* aufgefüllten Filtrats wird Aluminium mit Ammoniak in bekannter Weise gefällt und bestimmt, die geglühte Tonerde ist 3mal mit Schwefelsäure und Flußsäure abzurauchen, um mitgefällte Kieselsäure zu bestimmen. Im Filtrat von der Al-Fällung werden Ca und Mg bestimmt. In einem aliquoten Teil des Filtrats vom Schwefelsäureauszug ist das Eisen titrimetrisch zu bestimmen. Den Rückstand vom Säureauszug mit Filter übergießt man in einer 300 *ccm*-Schale aus Platin oder aus Sinterkorund mit 200 *ccm* kochendem Wasser, gibt 2,5 *ccm* 40%ige Flußsäure zu, rührt 2 Minuten, neutralisiert dann unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator durch tropfenweisen Zusatz von 15%iger Natronlauge und trennt Quarz und Feldspat mit den Filterresten durch ein Doppelfilter von der Flüssigkeit. Der mit Filterresten stark durchsetzte Rückstand wird erst mit Wasser, dann mit Salzsäure und wieder mit Wasser gründlich ausgewaschen, verascht und gewogen.

Hieran kann sich die Bestimmung des Feldspats in bekannter Weise anschließen. Hinsichtlich der Auswertung der Ergebnisse wird auf die Originalarbeit verwiesen, die auch Beispiele aus der keramischen Praxis bringt.

Beiträge zur polarisationsmikroskopischen Untersuchung von Porzellanen bringen E. Herlinger und A. Ungewiß[1]). Einleitend bemerken sie, daß die Polarisationsmikroskopie geeignet sei, die keramischen Untersuchungsmethoden wertvoll zu ergänzen. Die chemische Analyse vermag nur die Bruttoformel der Oxyde zu ermitteln, die den Gesamtbestand des Porzellans aufbauen, während das Polarisationsmikroskop an Schliffbildern ohne weiteres die wichtigsten Mineralbestandteile einzeln nebeneinander, sogar ungefähr in ihren Mengenverhältnissen erkennen läßt. Kennt man aber auch die einzelnen Teile, die bei der Fabrikation zur Masse zusammengeschmolzen worden sind, so können Schliffbilder besonders unter dem Polarisationsmikroskop Aufklärung über das Schicksal dieser Bestandteile beim Brennen, besonders beim mehrmaligen Brennen, geben, indem man während des fortschreitenden Brennens gewisse Veränderungen, Verschwinden einzelner Rohstoffe, Korrosion gewisser Mineralteile, besonders des Quarzes, Neuauftreten von

[1]) Sprechsaal Keramik, Glas, Email **65**, 571, 589 (1932).

Mineralien, Glasbildungen, Nebeneinanderauftreten kieselsäure- und aluminosilicatreicher Gläser in der Porzellanmasse beobachtend verfolgt. So kann man am Schliff die Anzahl der Brände und dadurch den Mineralbestand mengenmäßig feststellen. Da die physikalischen Eigenschaften, wie Festigkeit, Schmelzpunkt, chemische Resistenz und elektroisolierende Eigenschaften in bekanntem Zusammenhang mit der Zusammensetzung stehen, so hat der Keramiktechniker mit dem Dünnschliffbild im Polarisationsmikroskop ein wichtiges Hilfsmittel in der Hand, Produkte und Betrieb zu kontrollieren. Die Methodik der Untersuchung wird eingehend geschildert: Die Glasbildungen, welche im Schliff bei gekreuzten Nicols dunkel erscheinen, die Brechungszahlen, die mittels ihrer Differenz zum Einbettungsmaterial z. B. zu Canadabalsam oder einem besonders gewählten Material bestimmt werden, die Doppelbrechung. An den zahlreichen Abbildungen läßt sich das Schicksal der verwendeten Ausgangsmaterialien deutlich verfolgen. Ausführliches darüber haben die Verfasser in den „Berichten der Deutschen Keramischen Gesellschaft", Band 12, S. 487—523 gebracht.

Bemerkungen zur Analyse von Kieselsäure und Tonerde enthaltenden Produkten gibt E. Delfeld[1]). Er schlägt eine Methode vor, welche ohne Rücksicht auf den Gehalt an Feldspat und dessen Natur vergleichbare Resultate liefert: 2 *g* des zu untersuchenden Tones werden nicht zu fein (durch Sieb 70 durchgehend) gepulvert und in einem genügend großen Platintiegel langsam mit 50 *ccm* Schwefelsäure (1:2) auf kleiner Flamme 6 -8 Stunden, unter Umrühren mittels eines Platindrahtes, erhitzt, bis weiße Dämpfe auftreten. Man läßt abkühlen, verdünnt mit destilliertem Wasser und wäscht den unlöslichen Rückstand zuerst mit siedendem Wasser, dann mit 5%iger Salzsäure und schließlich — bis zum Verschwinden der sauren Reaktion — wieder mit siedendem Wasser unter Dekantieren aus. Im Filtrat können Aluminium, Eisen und Alkali bestimmt werden. Der Rückstand wird mit etwa 75 *ccm* Wasser in den Tiegel zurückgespült, mit 2 *g* Natriumhydroxyd und 10—12 *g* Natriumcarbonat versetzt, 1 Stunde auf dem Wasserbad unter Rühren und Konstanthalten der Flüssigkeit erhitzt, dann wieder mit siedendem Wasser, Salzsäure und siedendem Wasser gewaschen (Doppelfilter). Der geglühte Rückstand enthält $SiO_2$ und Feldspat. Er wird über Nacht mit 25 *ccm* 20%iger Schwefelsäure und 25 *ccm* Flußsäure kalt behandelt, dann langsam auf dem Sandbad zur Trockne eingedampft und schließlich zur Vertreibung der Schwefelsäure leicht geglüht. Dann wird mit etwas konz. Salzsäure aufgenommen und in der Kälte verrührt. Nach Zugabe von siedendem Wasser wird in einem Kolben Aluminium mit Ammoniak gefällt. Durch Multiplikation des Gewichts des Niederschlags mit 5,41 ergibt sich der Feldspatgehalt und aus der Differenz gegenüber der vorigen Wägung der Kieselsäuregehalt ($SiO_2$).

[1]) Bull. soc. chim. Belg. 41, 202 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, II, 1953 (1932).

Als Schnellmethoden zur Bestimmung des Kaolinitgehaltes werden empfohlen:

1. Bestimmung des Glühverlustes nach Entwässerung (14% Wasser entsprechen etwa 100 Teilen Kaolinit).

2. Waschung von Hand an einer größeren Probe (z. B. 2 *kg*): der kaolinische Anteil wird abdekantiert, Quarz und Feldspat bleiben zurück und werden nach dem Trocknen gewogen.

Zur chemischen Analyse des Tones mit besonderer Berücksichtigung der Tonfraktionen des Bodens befürwortet R. C. Groves[1]) die sogenannte Dreisäurenmethode, die als Aufschlußmittel eine Mischung von 150 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84), 300 *ccm* Salzsäure (D 1,20), 100 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) und 450 *ccm* Wasser verwenden läßt, welche, kühl aufbewahrt, gut haltbar ist. Zur Analyse wird 1 *g* Ton im 150 *ccm*-Becherglas mit 50 *ccm* Mischsäure unter Bedecken mit einem Uhrglas schwach gekocht. Sobald rote Dämpfe auftreten, schiebt man das Uhrglas beiseite und erhitzt bis zum Auftreten weißer Dämpfe, kühlt ab, gibt 100 *ccm* heißes Wasser zu, erwärmt bis zum Lösen der Salze, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Etwa infolge reicheren Gehalts an organischer Substanz braune Filtrate lassen sich durch Wasserstoffperoxydzusatz leicht entfärben. Das Ungelöste (Kieselsäure) wird geglüht und gewogen, mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht. Ein etwaiger Rückstand wird mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, der in Wasser gelöste Aufschluß zur ersten Lösung gegeben, das Ganze zu 500 *ccm* aufgefüllt. In 250 *ccm* werden nach dem Ansäuern mit 20 *ccm* Salzsäure die Gesamtsesquioxyde mit Ammoniak ausgefällt. Die andern 250 *ccm* dienen zur Bestimmung von Fe und Ti: Mit kaltem Wasser verdünnt man auf 400 *ccm*, versetzt mit konz. Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion unter ständigem Umrühren, kühlt schnell ab, filtriert den Niederschlag sofort ab und wäscht mit kaltem Wasser aus. Den Niederschlag löst man mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) vom Filter, neutralisiert die Lösung mit Ammoniak, gibt 60 *ccm* Schwefelsäure (1:1) hinzu, verdünnt auf 500 *ccm*, kühlt mit Eis und fällt Ti + Fe durch 6%ige Kupferronlösung (Nitrosophenylhydroxylamin). $Al_2O_3$ = Gesamtsesquioxyde − ($Fe_2O_3 + TiO_2$).

Die Methode liefert exaktere Werte als die üblichen Schmelzaufschlüsse; Beleganalysen im Original.

Eine rationelle Methode zur Analyse natürlicher Magnesiumsilicate haben M. Bichowsky und J. Gingold[2]) ausgearbeitet. Nach kurzer Kritik bisheriger, z. T. zeitraubender und umständlicher Methoden wird eine für technische Zwecke bestimmte Methode vorgeschlagen, die rasche Untersuchung zu Kontrolle und Vergleich bekannter Rohstoffe ermöglicht, indem die Hauptkomponenten, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, CaO und MgO zunächst in Sulfate übergeführt werden. Erhitzt man dann, so entstehen durch Zersetzung der Sulfate wasserunlösliche Tonerde und Eisenoxyd, während $MgSO_4$ und $CaSO_4$ als Sulfate erhalten bleiben. Durch

[1]) Journ. agr. Sci. **23**, 519 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1868 (1934). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **45**, 785 (1932).

Versuche, die durch Schaulinien erörtert werden, hat man ermittelt, daß durch Erhitzen auf 750° C bei einer Stunde Dauer $Al_2(SO_4)_3$ und $FeSO_4$ zersetzt werden, während $MgSO_4$ vollständig erhalten bleibt. Man wägt z. B. zunächst 0,5 *g* fein gepulverten Speckstein in eine Platinschale, raucht 3mal mit Flußsäure unter häufigem Umschwenken auf dem Sandbad ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, rührt gut um und versetzt mit konz. Schwefelsäure. Nach dem Erwärmen muß die Lösung klar sein; etwaige Trübung wäre unaufgeschlossene Kieselsäure. Die klare Lösung wird auf dem Sandbad zur Trockne eingedampft, der Rest von freier Schwefelsäure über kleiner Flamme verjagt. Dann wird die Schale im elektrischen Ofen bei 750—800° C geglüht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, in ein Becherglas gespült, kurze Zeit gekocht und über kleiner Flamme stehengelassen. Die ungelösten Bestandteile, $Al_2O_3$ und $Fe_2O_3$, flocken aus, werden auf gehärtetem Filter abgetrennt, ausgewaschen, verascht und gewogen = Summe der Oxyde $Al_2O_3 + Fe_2O_3$. Der geglühte Niederschlag wird im Wägungstiegel mit etwas Soda aufgeschlossen, in Wasser gelöst, das Eisen in bekannter Weise mit $TiCl_3$ titriert und aus der Differenz die Tonerde berechnet. Im Filtrat, welches auf 500 *ccm* aufgefüllt wird, bestimmt man Magnesium, indem man 200 *ccm* mit $BaCl_2$ fällt und das Bariumsulfat auf MgO umrechnet; $SiO_2$ wird aus der Differenz der Gesamtsumme von 100% berechnet. Der Glühverlust wird durch Glühen nach üblicher Methode bestimmt. Das Calcium ist meist als $CaCO_3$ vorhanden und kann nach dem Ausziehen mit Salzsäure als Oxalat bestimmt werden. Ist in der Lösung neben Magnesium- auch Calciumsulfat zugegen, so wird die Gesamtschwefelsäurebestimmung ausgeführt, daneben die Ca-Bestimmung und aus der Differenz das Magnesium berechnet. Sollten Alkalien anwesend sein, so wird ihre Bestimmung gelegentlich des Flußsäureaufschlusses gleich im Anfang abgezweigt. — Die einfache und rasche Methode ist bei genügender Genauigkeit für technische Zwecke ein Fortschritt.

Zur Verfeinerung der Methodik zur Prüfung von feuerfesten Materialien bezüglich der Deformation unter Belastung bei hohen Temperaturen hat W. N. Segshda[1]) Versuche angestellt zur Ermittlung der geeignetsten Bedingungen, die als Standardmethoden verwendbar wären, und kommt zu folgenden Resultaten: Bei der Auswahl der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung erscheint eine Steigerung von 5° C in der Minute als am vorteilhaftesten. Eine Belastung von 2 *kg/qcm* wird als Standard vorgeschlagen.

Die Bestimmung der Gasdurchlässigkeit zur Untersuchung von Schamotteschерben studieren J. Kwascheninnikow und K. Kumanin[2]), indem sie einen Apparat konstruieren, der die Untersuchung von runden Mustern von 70 × 10 *mm* gestattet. Es wird die Zeit bestimmt, die zum Ausfluß von 200 *ccm* Wasser bei einem bestimmten Vakuum erforderlich ist. Es wurde der Einfluß der Korngröße, des

[1]) Ceramics and Glass (russ.) Nr. 2, 9, 11 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3289 (1932). [2]) Ceramics and Glass (russ.) Nr. 1, 24 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2510 (1932).

Verhältnisses Ton:Schamotte und der Brandtemperatur des Scherbens studiert. Ergebnisse: Die Gasdurchlässigkeit erleidet unter dem Einfluß der Fabrikationsfaktoren größere Änderungen als die Wasserabsorption. Von größtem Einfluß ist die Brandtemperatur, es folgen die Korngröße und das Verhältnis Ton: Schamotte; je höher die Brandtemperatur, um so größer die Gasdurchlässigkeit.

Verschiedene Methoden zur Bestimmung der Porosität der Schamottemassen vergleicht M. A. Besborodow[1]). Die Verfahren beruhen meist darauf, daß man den Scherben trocken wägt, ihn mit Wasser oder einer andern Flüssigkeit durchnäßt und die Gewichtszunahme feststellt. Während die staatlichen keramischen Werke hauptsächlich einfach mit kaltem Wasser durchnäßen oder auch mit Wasser auskochen, arbeitet der Verfasser unter hohem Vakuum und erzielt dabei Resultate, die den aus dem spezifischen Gewicht errechneten sehr nahe kommen. Er hat Parallelversuche mit Schamotteplatten angestellt, die

1. 144 Stunden ohne Vakuum in kaltem Wasser gelegen hatten,
2. mit 32 Stunden Behandlung: 4 Stunden Kochen, 28 Stunden Lagern in kaltem Wasser,
3. mit 2 Stunden Behandlung: im Vakuum bei 0,01 *mm* Hg-Säule,
4. mit 6 Stunden Behandlung: 2 Stunden Vakuum bei 0,01 *mm* Hg-Säule, dann 4 Stunden Kochen.

Nach jeder Behandlung wurden die Platten mit einem angefeuchteten Tuch abgetrocknet; dann wurde die Gewichtszunahme festgestellt. Die letztere Methode gab die höchsten Resultate. Bei längerem Kochen zeigt sich eine weitere Zunahme, so daß eine vollständige Sättigung der Poren selbst beim Kochen im Vakuum nicht stattgefunden hat; jedoch ist der Zuwachs nur ganz gering. Jedenfalls sind die Vakuummethoden den andern auch an Zeitersparnis weit überlegen.

In einer 2. Mitteilung zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften von Kolloid-Ton bezieht sich C. La Rotonda[2]) mehrfach auf eine 1. Mitteilung[3]), in der er an einer Tonsorte nachwies, daß ein Versauerungsprozeß eines Bodens keine ungünstigen Einflüsse auf die physikalische Struktur desselben ausübe. Diese Erkenntnis sollte an weiteren Tonsorten geprüft werden. Es wurden kolloide Tone, deren Teilchen größer als 0,1 $\mu$ waren, durch Abschlämmen aus dem Boden abgetrennt und mit Hilfe von Chamberlandkerzen ultrafiltriert. Der so erhaltene Ton wurde in dest. Wasser, dessen Leitfähigkeit bei 18° C = $1{,}55 \times 10^{-6}$ war, dispergiert, 1 Woche absitzen gelassen, die überstehende Suspension abgehebert, der geringe abgesetzte Tonrest verworfen. Von dieser Suspension wurden vier Reihen von je sechs Proben zu je 500 *ccm* hergestellt und diese vier Reihen mit steigenden Mengen von 0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 10,0 und 20,0 Milliäquivalenten Natrium-, Kalium-

[1]) Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas u. Email **41**, 498 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1373 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **30**, 269 (1933). — [3]) Kolloidchem. Beih. **35**, 413 (1932).

und Calciumhydroxyd versetzt. Auf Magnesiumhydroxyd wurde verzichtet, da es nach früheren Erfahrungen zu langsam austauscht; auch auf Bariumhydroxyd wurde verzichtet und dafür mit Ammoniak gearbeitet. Zunächst wurden je 400 *ccm* der Suspensionen mit dem gleichen Volumen 0,1 n-Salzsäure versetzt, 2 Stunden geschüttelt und nach 24stündigem Stehen mit Gleichstrom von 160 Volt elektrodialysiert, wobei destilliertes Wasser durch den Kathoden- und Anodenraum floß. Die Elektrodialyse wurde so lange fortgesetzt, bis im Anodenraum kein Chlor mehr nachzuweisen war; die Tonsuspension wurde schließlich auf 2 *g*-% verdünnt. Die Suspension blieb bei täglichem wiederholten Umschwenken 1 Woche lang stehen, dann wurden Reaktion, Viscosität und — im Ultrafiltrat — Leitfähigkeit festgestellt; ferner wurde an den Suspensionen die koagulierende Wirkung verschiedener Salzlösungen studiert, um die Veränderungen zu untersuchen, die die Elektrolyte auf den Dispersionsgrad des sauren Tones in Abhängigkeit von der Konstitution seiner Austauschkomplexe und daher der $p_H$-Werte bewirken. Von den studierten Alkalien wies Natriumhydroxyd die stärkste Wirkung auf, so daß zur Erreichung des gleichen $p_H$-Wertes auf 0,5 Milliäquivalente Natriumhydroxyd über 2 Milliäquivalente Kalium- oder Calciumhydroxyd oder Bariumhydroxyd gebraucht werden. In der Wirkung auf den Reaktionsgrad der Suspensionen folgen sich die Hydroxyde in der Reihenfolge:

$$NaOH > KOH > NH_4OH > Ca(OH)_2 > Ba(OH)_2.$$

Beim Vergleich der Reaktionswerte der Ultrafiltrate mit denjenigen der Suspensionen zeigt sich, daß die Ultrafiltrate der ersten Reihe aller drei Tone weniger sauer sind als die Suspensionen, während die Ultrafiltrate der letzten Reihen schwächer alkalisch sind als die stärker alkalischen Suspensionen. Bezüglich der Leitfähigkeit der Ultrafiltrate wurde festgestellt, daß die Werte mit der Zunahme der Alkalimengen wachsen, wobei die Suspensionen von Na-Tonen die höchsten Werte ergeben, dann folgen die K-, $NH_4$-, Ca- und Ba-Tone (lyotope Reihe der Kationen). Im Ultrafiltrat des elektrodialysierten Tones (H-Ton) wird der niedrigste Leitfähigkeitsgrad gemessen, niedriger als der des Ultrafiltrats der ursprünglichen Suspension. Die Untersuchung der Viscositätswerte ergab, daß die sauersten (elektrodialysierten) Suspensionen deutlich kleinste Viscosität zeigten. Der Dispersitätsgrad steigt also durch die Behandlung mit Säure und durch Elektrodialyse entsprechend der Auffassung von O. Arrhenius[1]) über die Dispersionswirkung von H-Ionen. Auch hier hat NaOH wieder die stärkste Wirkung, die andern folgen wie bei der Änderung des Reaktionsgrades und der Leitfähigkeit: $Na > K > NH_4 > Ca > Ba$.

Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, daß in sauren Böden (H-Ton) zugeführte Elektrolyte (Dünger) stark koagulierend auf die kolloidalen Tonteilchen wirken, sie also aus dem Sol- in den Gelzustand überführen und so den physikalischen Zustand der Böden günstig beeinflussen. K. Fresenius.

[1]) Ref. in Internat. Mitt. f. Bodenkunde **13**, 217 (1923).

**Glas und Email.** Für die Natriumbestimmung in Glas hat S. R. Scholes[1]) folgende Schnellmethode ausgearbeitet. Die feingepulverte Probe wird in einem Platintiegel mehrmals mit einem Gemisch von Fluß- und Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand durch exakte Neutralisation mit Kalkwasser von seinem Magnesium- und Schwermetallgehalt befreit. Die nach Filtration in der Lösung enthaltenen Sulfate führt man mittels Barithydrats in Bariumsulfat und den Bariumüberschuß durch Einleiten von Kohlensäure in Bariumcarbonat, das Calcium in Calciumcarbonat über, erhitzt die Lösung zum Sieden, filtriert und bestimmt im Filtrat das Natriumcarbonat titrimetrisch.

Über eine zeitsparende Methode zur Bestimmung der Borsäure in arsenfreien Borsilicaten hat W. Mylius[2]) berichtet. Diese beruht darauf, daß man 0,5 *g* des feinst gepulverten Silicates mit einem Gemisch von 1,2 *g* Ätzkali und 4,8 *g* Ätznatron in einer Platinschale von 8 *cm* Durchmesser auf einem Drahtnetz mit Asbesteinlage bei 480—500° aufschließt. Zuvor bestreut man den Boden der Schale mit etwas Natriumperchlorat und bringt dieses gerade zum Schmelzen (Schmp. 482°), um die für den Aufschluß notwendige Flammengröße des Bunsenbrenners einzustellen. Während des Aufschlusses wird das Glaspulver mit einem Nickelspatel oder Platindraht kräftig durchgerührt, um Klumpenbildung zu verhindern. Der Aufschluß ist nach 6—7 Minuten beendet, worauf man die Schale mit einem Uhrglas bedeckt erkalten läßt.

Die Schmelze wird in 25 *ccm* Wasser gelöst, die Lösung in einen Meßkolben von 250 *ccm* Fassungsvermögen übergeführt und die Schale mit 50 *ccm* Wasser nachgespült. Die Lösung wird mit konz. Salzsäure gegen Kongopapier neutralisiert, bis dieses gerade nach Blau umschlägt. Nach Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur gibt man 40 *ccm* Baritwasser zu und fällt die störenden Substanzen aus. Der Niederschlag wird abgenutscht, zweimal mit 10 *ccm* Wasser nachgewaschen, nochmals in Salzsäure gelöst, die Lösung neutralisiert, mit Baritwasser versetzt und diese Fällung daraufhin nochmals wiederholt, um die bei der ersten Fällung mitgerissene Borsäure zu entfernen.

Aus den vereinigten Lösungen filtriert man das nachträglich ausgefallene Bariumcarbonat ab, säuert das Filtrat nach Zugabe von zwölf Tropfen einer alkoholischen 0,1%igen Methylrotlösung mit konz. Salzsäure an und stumpft dann den Säureüberschuß mit 0,1 n-Baritwasser bis zum erneuten Farbumschlag ab. Bei zinkfreien Gläsern füllt man die Lösung nunmehr auf 500 *ccm* auf, während man bei zinkhaltigem Material zuvor 0,5 *g* Kaliumferrocyanid zugibt und filtriert. Nach dem Auffüllen werden zweimal 200 *ccm* für die titrimetrische Bestimmung der Borsäure abfiltriert. Die Lösungen werden mit wenigen Tropfen 0,1 n-Salzsäure auf Rotfärbung des Indikators titriert und durch Stellen in Eis auf + 5° abgekühlt. Nun gibt man zu der schwach salzsauren Lösung 0,1 n-Baritwasser genau bis zur Hellgelbfärbung des

[1]) Journ. Americ. ceram. Soc. **16**, 342 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2312 (1933). — [2]) Chem. Ztg. **57**, 173, 194 (1933); vergl. auch diese Ztschrft. **96**, 133 (1934) wo diese Methode bereits kurz beschrieben ist.

Indikators, 20 Tropfen 0,4%ige $\alpha$-Naphtholphthaleinlösung und 50 *ccm* Invertzuckersirup zu. Die Lösung wird nochmals auf + 5° abgekühlt und die entstandene einbasische Fructose-Borsäure mit 0,1 n-Baritwasser bis zum Erscheinen einer schwach olivgrünen Farbtönung, die nach dem Umschwenken des Kolbens wieder verschwindet, titriert.

Zur Prüfung, ob der nach dem Aufschluß erhaltene Baritniederschlag vollkommen borsäurefrei ist, wird dieser nochmals in Salzsäure gelöst und diese Lösung daraufhin wie bei dem Hauptversuch weiterverarbeitet. Die titrimetrische Prüfung des Endfiltrates auf Borsäure soll nur einen Verbrauch von wenigen Hundertstel *ccm* 0,1 n-Baritlösung benötigen.

Um den Eigenverbrauch des Invertzuckers festzustellen, werden 200 *ccm* kohlensäurefreies destilliertes Wasser nach Zugabe von 4 Tropfen Methylrotlösung mit 0,1 n-Salzsäure angesäuert und auf 5° abgekühlt; die Lösung wird mit 0,1 n-Baritwasser auf Gelb eingestellt. Dazu gibt man 50 *ccm* des Sirups und 20 Tropfen $\alpha$-Naphtholphthaleinlösung zu und titriert mit Baritwasser gerade auf das Erscheinen einer olivgrünen Färbung.

Zur Herstellung des Invertsirups löst man unter Erwärmen 500 *g* Würfelzucker in 325 *ccm* Wasser auf, gibt 40 *ccm* 0,1 n-Salzsäure zu und läßt das Ganze 1 Stunde lang auf einem siedenden Wasserbad stehen. Darauf versetzt man die Lösung mit 38 *ccm* 0,1 n-Baritwasser und verdünnt sie auf 750 *ccm*. Für die Titration der Borsäure in 200 *ccm* Flüssigkeitsvolumen genügen 50 *ccm* dieses Sirups.

Für die Berechnung der Analyse sei folgendes Beispiel angeführt:

| | | |
|---|---|---|
| | Einwage | 0,4942 *g* |
| Verbrauch an 0,1 n-Baritwasser: 1. Versuch . . . . | 13,14 *ccm* | |
| 2. Versuch . . . . | 13,08 „ | |
| im Mittel . . | 13,11 *ccm* | |
| Nachversuch: insgesamt . . . . . | 0,40 *ccm* | |
| für Invertzucker allein . . . . . | 0,39 „ | |
| Leerverbrauch . . | 0,01 *ccm* | |

Verbrauch für die Borsäure ($^2/_5$ der Analyseneinwage)
13,11—0,40 *ccm* . . . . . 12,71 *ccm*

Berechnung: 12,71 . 2,5 = 30,6 *ccm* entsprechen 0,1068 *g* $B_2O_3$ = 21,61 % $B_2O_3$.

Unter Verwendung von reinen Borosilicaten ergab sich eine Fehlergrenze von ± 0,05%; bei der nötigen Übung waren für den gesamten Analysengang nur $3^3/_4$ Stunden erforderlich.

Nicht anwendbar ist die eben beschriebene Methode für fluor- und arsenhaltige Materialien.

Untersuchungen über die Säurebeständigkeit von Glas in Abhängigkeit von seiner chemischen Zusammensetzung und über die Verwitterung des Glases von A. Weberbauer[1]) ergaben folgendes:

[1]) Glastechn. Ber. **10**, 426 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2508 (1932).

Der Angriff von Glasoberflächen durch Säuren erfolgt in um so höherem Maße, je stärker die Säure dissoziiert ist, wobei jedoch die Einwirkung mit steigender Säurekonzentration abnimmt. Reine Natrongläser sind dabei beständiger als Kaligläser, steigender Alkaligehalt befördert den Angriff. Beim Übergang von Kali- zu Natronglas sinkt die Säurefestigkeit annähernd linear. Durch Ersatz des Kieselsäuregehaltes eines Glases durch andere zwei- und dreiwertige Oxyde wird die Säurefestigkeit zunächst erheblich verbessert, um daraufhin wieder abzufallen. Aluminiumhaltige Gläser weisen ihr Optimum bei etwa 15% Aluminiumoxydgehalt auf. Nicht vergleichbar ist der Angriff von heißen Säuren mit dem von heißem Wasser, da der letztere auf alkalischer Grundlage beruht. Die Verwitterung eines Glases ist ebenfalls als ein Angriff durch schwache Säuren oder durch kaltes Wasser anzusehen, während zwischen Verwitterung und Heißwasserangriff keine Beziehung besteht. Zur ungefähren Kennzeichnung der Verwitterungsfähigkeit eines Glases kann somit eine Untersuchung der Beständigkeit gegen heiße Säure dienen.

Grundsätzliche Ausführungen über die Prüfung der Hydrolyse des Glases von der Oberfläche her hat H. Jebsen-Marwedel[1]) kürzlich veröffentlicht. Der Auslaugwert im Verlauf von einer Stunde gibt keinen Anhalt für die Haltbarkeitseigenschaften eines Glases. Zunächst wird die Oberflächenschicht des Glases ausgelaugt, die, jedoch sehr verschieden dick sein kann und z. B. bei einer mit Salzsäure vorbehandelten Oberfläche nur eine Dicke von etwa 50 $\mu$, bei blindgewordenen Fensterglas dagegen eine Dicke bis zu etwa 500 $\mu$ besitzt. Erst jetzt folgt der Punkt, in dem die eigentliche Glassubstanz angegriffen wird, worauf der weitere Angriff allein von der Zusammensetzung des Glases bestimmt wird. Dieser Endwert wird zumeist erst nach 7 bis 9 Stunden Behandlungszeit erreicht.

Die einwandfreie Prüfung verschiedener Glassorten kann somit nur dann erfolgen, wenn damit Schichten von annähernd gleicher Dicke erfaßt werden.

Über die Verwendung von Segerkegeln zur Bestimmung der Schmelzbarkeit von Emails hat W. Dawihl[2]) berichtet. Die gemahlene Emailmasse wird zu Pyramiden geformt, und diese werden zusammen mit einem Satz von Seger kegeln mit einer Anheizgeschwindigkeit von 8°/Min. erhitzt. Man beobachtet nunmehr folgende drei Temperaturpunkte: 1. wenn die Pyramide halb geneigt ist, 2. wenn die Spitze gerade die Unterlage berührt und 3. wenn die Pyramide zu einem Tropfen ohne Kanten zusammengeschmolzen ist. Für die Emailbeurteilung ist vor allem der erste Temperaturfixpunkt wesentlich.

Als Standardmethode für die Säurebeständigkeitsprüfung von Geschirremail hat W. Dawihl[3]) vorgeschlagen, die Emailschicht

[1]) Sprechsaal Keramik, Glas, Email **67**, 2 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2336 (1934). — [2]) Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **41**, 279 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 266 (1933). — [3]) Keram. Rdsch. Kunstkeramik, Feinkeramik, Glas, Email **41**, 567 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 589 (1934).

mit einer 10%igen Essigsäure unter Rückflußkühlung zum Sieden zu erhitzen. Die Lösung wird daraufhin mit Salzsäure versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand als Chlorid bestimmt. Bei der Untersuchung verschiedener Emailsorten zeigte es sich, daß die Säurefestigkeit des Emails durch bestimmte Zusätze verbessert wird; Borsäure setzt die Säurefestigkeit dagegen herab. H. Brückner.

**Schädlingsbekämpfung.** Die Pflanzenschutzmittel und ihre Nachprüfung bespricht F. Hengl[1]) und gibt Hinweise auf die Art, wie der Winzer sich vom Gebrauchswert der bezogenen Mittel überzeugen kann. Er kann an der guten Krystallform und Farbe des Kupfervitriols seine Vollwertigkeit erkennen, er kann eine Probe auflösen, erst etwas Salpetersäure und dann Ammoniak zusetzen und an einem braunen Niederschlag eine Eisenvitriolbeimischung erkennen; er kann mittels der Spindel sich über den Gehalt einer Schwefelkalkbrühe ein Urteil verschaffen, er kann von Schwefelkohlenstoff vielleicht Siedepunkt und Abdampfrückstand bestimmen, auch von Weinbergsschwefel Verbrennungs- oder Lösungsrückstand in Schwefelkohlenstoff feststellen, aber er wird am besten tun, diese Ware von unter staatlicher Kontrolle stehenden Lieferanten oder von den betreffenden Landesanstalten selbst zu beziehen. Aber selbst dann ist darauf zu achten, daß diese Mittel richtig angewendet werden. Daß z. B. Obstbaumcarbolineum mit Wasser eine Emulsion geben soll, die weder sich sofort wieder in eine Wasser- und Ölschicht trennt, wie es bei zu hartem Wasser leicht geschieht, noch eine zu feine Emulsion, die durch zu langsames Entmischen auf der Blattfläche nicht richtig schädlingstilgend wirkt, daß Raupenleim die richtige Konsistenz haben und durch Feuchtigkeit, Sonnenbestrahlung, Wärme oder Kälte nicht in seiner Haftwirkung beeinträchtigt werden soll, daß endlich die Köder, denen die Gifte für Rattenvertilgung beigemengt werden, ihre verlockende Wirkung bewahren. Der Nichtchemiker wird immer am sichersten fahren und Mißerfolge vermeiden, wenn er beim Bezug die Produkte bevorzugt, welche unter staatlicher Kontrolle stehen und von den staatlichen Anstalten für Pflanzenschutz empfohlen werden.

Quantitative Bleibestimmung in Spritzrückständen führt M. Harris[2]) durch, indem er zur neutralen oder schwach sauren Lösung $NaHSO_3$-Lösung zusetzt, wobei eine Trübung auftritt, die noch 0,1 *mg* Pb anzeigt. Als Identitätsreaktion dient die Überführung der abfiltrierten Trübung nach Lösen in Salpetersäure und Behandeln mit KJ und KBr. Es entsteht Bleijodid, das mikroskopisch untersucht wird. Die Methode findet Anwendung bei der Prüfung von mit Bleiarsenat bespritzten Früchten auf Blei.

Über die Methode von A. Travers[3]) zur Bestimmung des Fluors unter Berücksichtigung der Mittel zur Schädlingsbekämpfung bringen C. M. Smith, E. H. Hamilton und J. J. T. Graham[4]) eine kritische Besprechung. Alkalifluorid wird in $K_2SiF_6$

[1]) Das Weinland **10**, 333 (1932). — [2]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **16**, 245 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 596 (1933). — [3]) Compt. rend. **173**, 714 (1921). — [4]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **14**, 253 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1908 (1931).

umgewandelt und mit KOH titriert. In Gegenwart von Eisen zeigt es zu niedrige Werte an, mit Bleiarsenat zu hohe Werte; größere Mengen von Aluminium- und Borverbindungen machen die Bestimmung unmöglich.

Über Nachweis und Bestimmung von Öl auf Citrusblättern nach dem Spritzen berichten A. F. Swain und D. Green[1]). Bei Anwendung von Spritzölen zur Insektenvertilgung handelt es sich 1. um die Ausdehnung des Überzugs, 2. um die Menge des auf die Oberflächeneinheit aufgebrachten Öls, 3. um die Anwendung des Öls nach dem Aufbringen. Die quantitativen Ermittelungen, wie sie L. L. English[2]) und später L. H. Dawsey und A. J. Haas[3]) ausführten, um das Öl auf den Blättern zu bestimmen und dabei den natürlichen Öl- und Wachsgehalt der Blätter zu berücksichtigen, haben nur begrenzte Anwendbarkeit, weil sie zu mühsam für Arbeiten im freien Feld sind und nur die Menge des auf den Blattoberflächen abgelagerten Öls ermitteln, ohne die Art und Menge des Verspritzten, die Art der Verspritzung, die „Schwere" des Öls und die Menge des abgelagerten Öls zu berücksichtigen. Das Problem der Ölverteilung nach dem Aufbringen hängt von zwei Faktoren ab: 1. Vom Eindringen in das Pflanzengewebe und 2. vom Verdampfen vom Oberflächenüberzug. Besondere Studien über dieses Problem, die H. Knight und seine Mitarbeiter[4]) und später Rohrbaugh machten, werden nun durch eine Methode ergänzt, welche nur das Oberflächenöl bestimmen läßt und eine völlige Erkenntnis über die Ölverteilung vermittelt, wenn man durch weitere Bestimmung des Gesamtöls, durch Abzug des Oberflächenöls das eingedrungene Öl ermitteln kann. Als Orientierungsmittel, ob überhaupt Öl auf den Blättern haftet, hat nach dem Vorschlag von A. Pittman und E. Mc Govern Bestäuben, zuletzt mit aufgebeutelten Schwefelblumen sich gut bewährt, da jede Spur Öl den Schwefel festhält, wenn man nach dem Bestäuben den Überschuß abschüttelt. Um das Öl zu messen, wird auf die Blätter mittels einer besonderen Düsenvorrichtung, welche die Verfasser aus einem Gasolingebläse-Zerstäuber herstellten und auf eine Spritzflasche aufsetzten, Dichlormethan aufgesprüht und mit diesem Sprühregen das Oberflächenöl in ein daruntergestelltes Becherglas von den Blättern abgewaschen. Die vereinigten Flüssigkeiten filtriert man in eine gewogene Verdampfschale, wäscht das Filter mit frischem Lösungsmittel nach, verdampft bei etwa 45° C, trocknet im Ofen bei 45—50° C 2 Stunden lang, kühlt im Exsiccator ab und wägt. Man soll nie mit dem Waschen beginnen, ehe die Blätter von der Spritzbehandlung getrocknet sind, was normalerweise 1—2 Stunden dauert; man soll nicht weniger als zehn Blätter in Arbeit nehmen; das gewonnene Öl soll wegen der Möglichkeit der Wägefehler nicht weniger als 30 *mg* betragen. Wenn das Abwaschen rasch und doch sorgfältig geschieht, wird der Wachsüberzug der Blätter nicht wesentlich angegriffen. Zur Ausmessung der Blätter geben die Verfasser für normale mittlere Blattformen eine kleine Tabelle:

[1]) Journ. Econ. Entomol. **26**, 1021 (1933). — [2]) Journ. Agr. Research **41**, 131 (1930). — [3]) Journ. Agr. Research **46**, 41 (1933) und vergl. weiter unten (L. Dawsey) S. 141. — [4]) Plant Physiol. **4**, 299 (1929).

| Länge × Breite der Blätter, Produkt in *qcm* | 25—33 | 33—47 | 47—62 | 62—76 | 76—90 |
|---|---|---|---|---|---|
| Faktor mit dem zu multiplizieren ist, um den Flächeninhalt in *qcm* zu erhalten | 0,64 | 0,65 | 0,66 | 0,67 | 0,68 |

Die Wirksamkeit des Ölspritzens hängt natürlich stark von der morphologischen Beschaffenheit der Baumteile ab, also von der bespritzten Fläche und endlich von der Art des aufgespritzten Öls, ob Permanentemulsion, ob Handelsemulsion vom „quick breaking" Typus, ob ein mechanisches Gemenge von Öl und Wasser mit einem kleinen Zusatz eines Zerteilers angewendet worden ist.

Über die Prüfung von Insektenvertilgungsmitteln aus Teer- und Mineralölen hat Hubert Martin[1]) gearbeitet. Die Winterspritzmittel zur Zerstörung von Insekteneiern an Fruchtbäumen und Sommerspritzmittel zur Bekämpfung der roten Spinne, in letzterer Zeit allgemein aus Teerdestillaten nach vielfach geheimgehaltenen Vorschriften zusammengesetzt, machen Vorschriften zur Ermittelung der Zusammensetzung behufs Feststellung ihres Wirkungswertes sehr erwünscht; besonders bedürfen der Züchter und der Insektenforscher einer einfachen Methode zur Bestimmung der Art und Menge des Ölgehaltes dieser Schädlingsbekämpfungsmittel. Der Verfasser bespricht dann I. die *„Mineralölzubereitungen"*. Das Öl liegt meist in Form einer Emulsion vor, aus welcher zunächst das Öl abzuscheiden ist, um nachher verschiedene physikalische Konstanten, spezifisches Gewicht, Zähigkeit und Flüchtigkeit, sowie chemische Eigenschaften, wie den Gehalt an ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen, die Leichtigkeit, sich zu oxydieren und die Abwesenheit von Schwefelverbindungen festzustellen. Nachdem es nicht gelungen war, behufs Abscheidens des Öls durch Ausschütteln mit gesättigter Kochsalzlösung einwandfrei zum Ziel zu kommen, wurde folgendes Verfahren angenommen:

50 *g* der Emulsion, mit 500 *ccm* Wasser verdünnt, werden im Scheidetrichter mit 100 *ccm* 10%iger Natronlauge geschüttelt; dann wird die Mischung mit je 200 *ccm* Methyläther (D 0,730) 4—5mal extrahiert. Meist trennen sich die Schichten leicht; gelingt dies auch beim Stehen über Nacht nicht, so bringt ein Zusatz von etwas festem Kochsalz rasche Abhilfe. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit 1%iger Ätznatronlösung gewaschen, im Wasserbad eingedampft und unter Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat oder wasserfreier Pottasche getrocknet. Nach 24 Stunden wird die Lösung in ein Wägeglas filtriert, das Filter mit trockenem Äther gewaschen, und der Äther im Wasserbad abdestilliert. Die letzten Spuren werden durch 2stündiges Trocknen in einem Dampftrockenschrank unter Durchblasen eines gelinden Luftstromes über die Oberfläche des Öls verjagt; dann wird das Öl gewogen. Anwesende Phenole gehen bei der Behandlung in den NaOH-Auszug und werden nach einer Methode bestimmt, die unten bei der Teersäurenbestimmung mitgeteilt wird. Die Methode hat gewisse Nachteile, welche in Zersetzungsmöglichkeiten bei der Extraktion und dem Abdampfen des Lösungsmittels

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **50**, 91 T (1931).

liegen; es wäre also besser, wenn die Trennung ohne Anwendung von Äther geschehen könnte. Das spezifische Gewicht wird mittels des üblichen Pyknometer-Fläschchens bestimmt. Die Zähigkeit als Maß für die Fähigkeit des Öls, sich auszubreiten und das Laubwerk der von Insekten befallenen Pflanzen zu durchdringen, wird mittels des Redwoodviscosimeters bestimmt. Die Flüchtigkeit des Öls als Maß für die Beständigkeit der Ölablagerung auf den Blättern nach dem Zerstäuben wird entweder aus dem Destillationsbereich oder aus der Verdampfungsgeschwindigkeit geschätzt. Die erstere Methode, von R. S. Woglum[1]) ausgearbeitet, leidet daran, daß bei den höheren Temperaturen ein Cracken des Öls eintritt, so daß es unmöglich ist, die bei einer Probedestillation erhaltenen Zahlen bei einer Wiederholung wiederzuerhalten. Deshalb haben einige Fachleute eine Verdampfungsverlustbestimmung vorgezogen und die Vorschläge von E. R. de Ong[2]) und die Normalflüchtigkeitsbestimmung der Institution of Petroleum Technologists[3]) werden als geeignet empfohlen.

Gehalt an ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen. G. P. Gray und E. R. de Ong[4]) haben festgestellt, daß diese Beimengungen für den Schaden an Pflanzenblättern verantwortlich und deshalb mittels Schwefelsäurebehandlung zu entfernen sind. Zu ihrer Ermittlung (völlige Abwesenheit wird durch eine niedrige Jodzahl angezeigt) ist die Methode von J. J. A. Wijs[5]) anzuwenden. Eine einfache Bestimmungsmethode wird ausgeführt, indem man in einem gut verschließbaren Meßcylinder ein abgemessenes Volumen des Öls mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure (D 1,84) 2 Min. lang heftig schüttelt und von Zeit zu Zeit den Stopfen lüftet, um gebildetes Schwefeldioxyd entweichen zu lassen; dann wird ein weiteres Volumen Schwefelsäure zugegeben, das Rohr 1 Stunde lang im kochenden Wasserbad erhitzt unter zeitweiligem Schütteln. Nach dem Abkühlen wird das übriggebliebene Ölvolumen abgelesen. Der Nachweis, ob die Sulfonierung zu Ende geführt ist, wird durch die Formaldehydprobe[6]) geführt; entsteht eine Färbung, dunkler als Blutrot oder als dunkler Bernstein, so ist die Probe zu verwerfen.

Leichtigkeit der Oxydation: Wie oben de Ong[2]) gezeigt hat, läßt sich Öl durch Oxydation von pflanzenblattschädlichen Säuremengen fast vollständig befreien; er schlägt eine Zahl für die Leichtigkeit der Oxydation solcher Öle vor und gibt Ausführliches über eine Methode an, diese Zahl zu ermitteln.

Gegenwart von Schwefelverbindungen, deren Schädlichkeit für Blattwerk allgemein bekannt ist, wird durch einfaches Erwärmen des Mittels mit Natriumplumbatlösung ermittelt. Ausbleiben einer

[1]) Handbook of Citrus Insect Control for 1930 California Fruit Growers Exchange Bull. Nr. 7 (1930). — [2]) Journ. Econ. Entomol. **21**, 697 (1928). — [3]) Standard Methods of Testing Petroleum and its Products. Inst. of Petrol. Technologists 2nd Edit. (1925). — [4]) Ind. Eng. Chem. **18**, 175 (1926). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 69 (1927). — [6]) Standard Methods for Testing Tar and its Products, Standardization of Tar Products Tests Committee (1929).

Färbung genügt zur Feststellung der Abwesenheit von Schwefelverbindungen in wasserhellen Petroleumölen.

II. *Teerdestillat-Spritzwässer:* Im Gebrauch sind drei Sorten: 1. Carbolineumwaschmittel, welche einen in Teeröl gelösten Emulgator enthalten, der beim Verdünnen mit Wasser eine Emulsion ergibt, 2. der Typus der „Stockemulsion — Stammemulsion", in welchem das Öl schon in Form einer Emulsion zugegen ist, 3. das Teeröl — sulfoniertes Öl-Gemisch, gewöhnlich „Zweilösungswaschmittel" genannt, welches, wenn es zu Wasser zugesetzt werden soll, vorher einen Alkalizusatz benötigt. F. Tutin und seine Kollegen[1]) fordern folgende Hauptzahlen zur Ermittlung der Eignung des Waschmittels zu Zerstäubungszwecken: Gehalt an neutralen Kohlenwasserstoffen und an Teersäuren. Gehalt an hochsiedenden, die Eier der Pflanzenschädlinge zerstörenden Neutralölen, deren Wirksamkeit durch die Teersäuren vermindert wird, ferner Ermittlung des Siedepunktsbereichs nach Abscheidung des Öls mittels konz. Natronlauge, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Äther nach der Methode von J. Houben[2]). Die Trennung von Neutralöl und Teerbasen geschieht analog dem oben geschilderten Verfahren der Mineralöltrennung; auch mit etwas Kochsalz kann der Abtrennung der Ätherschicht nachgeholfen werden, aber das Aussalzen der Teersäuren ist zu vermeiden. Um den Gehalt an Teerbasen zu ermitteln, ist ein Neutralöl zuzugeben, welches dann, ohne zu erstarren, abdestillieren wird. Der Ätherauszug wird mit 4%iger Salzsäure anteilweise ausgewaschen, bis sich die saure Schicht nicht mehr färbt, die Ätherlösung dann wie oben eingedampft, ihr Rückstand getrocknet und gewogen und das erhaltene Öl zur Bestimmung des Siedepunktsbereichs benutzt. In der wäßrigen kaustischen Schicht und den Waschwässern sind die Teersäuren zu bestimmen, indem zunächst der Äther abdestilliert wird, durch Behandeln mit festem Bariumhydroxyd Seifen, Harze, sulfonierte Öle oder andere als Emulgatore anwesende Stoffe entfernt werden, die Fällung in der Hitze durch Zusatz von 10%iger $BaCl_2$-Lösung vervollständigt, mittels Büchnertrichters durch Absaugen filtriert, das erkaltete Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert wird. Aus der Ätherlösung wird das Öl wie oben durch Verjagen des Äthers, Trocknen mittels Natriumsulfats und Wägen des filtrierten Öls bestimmt. Aus den Salzsäure-Waschwässern werden durch Alkalischmachen mit Natronlauge und Extrahieren mit Äther die Teerbasen gewonnen, welche aus der Ätherschicht wie oben zur Wägung gebracht werden. Alle diese Methoden haben den obenerwähnten Fehler, daß ihre Resultate nicht gut reproduzierbar sind. Das beste Kriterium für die Dauerhaftigkeit des nach dem Versprühen bleibenden Ölniederschlags bleibt eine Flüchtigkeitsbestimmung des betreffenden Öls.

Eine Methode zur Bestimmung der Mineralölmenge, welche nach dem Spritzen auf den Blattoberflächen zurückgehalten wird, hat L. Dawsey[3]) angegeben. Die Ölmenge, welche

[1]) L. N. Staniland, F. Tutin und C. L. Walton, Journ. Pomology 8, 129 (1930). — [2]) Nachr. deutsch. Pflanzenschutzdienst **10**, 2 (1930). — [3]) Journ. Agr. Research **46**, 41 (1933).

auf einer Flächeneinheit der Blattoberfläche abgelagert wird, hängt von der Konzentration des Öls in der aufgespritzten Emulsion, der Härte des Verdünnungswassers, der Konzentration des Emulgeurs, der Methode der Anwendung, der Spritzzeit und vielen anderen unkontrollierbaren Faktoren ab, welche roh die Wirkungsweise der Anwendung regulieren. Vorversuche beschäftigten sich mit dem Problem, das aufgespritzte Öl neben den in den Blättern enthaltenen Ölen und Wachsen, die beim Extrahieren mit gelöst werden, zu bestimmen; ferner mußte der Verdampfungsverlust frisch gepflückter Blätter an solchen Ölen bestimmt werden. Es handelte sich da um Wachsgewichte bis zu 30% vom Gesamtöl + Wachs und um Gewichtsverluste beim Aufbewahren der Blätter (hauptsächlich an Feuchtigkeit) von 14—26%. Man konnte also eine Methode der Gewichtsverlustbestimmung der Blätter nicht benutzen. Aus allen diesen Ergebnissen heraus wurde folgende Methode, die Wachse neben dem Mineralöl zu bestimmen, entwickelt: Aus 100 auf Geratewohl gepflückten Blattausschnitten des Campherbaumes Cinnamomum camphora von 30 *mm* Durchmesser (man benutzt eine Art Stanze, welche aus den Blättern runde Scheiben ausschneidet) wurde ein einziges Muster hergestellt; dazu wurden etwa 100 *mg* Marcolöl abgewogen und samt dem Extraktionsöl den verschiedenen Mustern zugesetzt. Jedes Muster wurde 1 Minute lang mit 50 *ccm* Äther gewaschen und dann noch 2mal mit je 25 *ccm* Ätheranteilen, um die letzten Ölspuren zu entfernen. Die Ätherauszüge wurden in einem 125 *ccm* Erlenmeyerkolben vereinigt und zur Trockne verdampft, der Rückstand wurde bei Zimmertemperatur in Äther-Alkoholmischung (1:1) gelöst. Beim Stehen entstand eine klare Lösung, welche auf $-30^0$ C 15 Minuten lang oder so lange abgekühlt wurde, bis sich Wachsflocken abschieden. Zur Trennung des ausgeschiedenen Wachses von der Lösung dient ein Trichter mit Asbestbausch, der in einem besonderen Kühlkasten durch eine Kochsalzlösung, die mit festem Kohlendioxyd gekühlt werden kann, auf $-22^0$ gehalten wird. Der Trichter sitzt auf einem Saugkolben auf. Das gefällte Wachs wird dann samt dem beigemengten Schmutz usw. auf dem Filter 3mal mit vorher auf $-30^0$ sorgfältig gekühlten Anteilen von je 10 *ccm* Alkohol-Äthermischung ausgewaschen. Das klare Filtrat samt den Auswaschflüssigkeiten wird auf 10 *ccm* eingedampft und mittels eines Trichters in eine vorher sorgfältig kalibrierte Babcock-Magermilchflasche übergeführt, der 125 *ccm*-Erlenmeyerkolben 3mal mit je 5 *ccm* Äther ausgewaschen. Die Waschflüssigkeiten werden möglichst ohne Verdampfungsverlust in die Babcockflasche übergeführt. Man verschließt nun die Öffnung des Kolbens lose und taucht den Kolben in heißes Wasser, wobei der Äther verdampft. Zu dem öligen Rückstand im Kolben werden dann zuerst vorsichtig einige Tropfen und allmählich im ganzen 6 *ccm* konz. Salpetersäure (D 1,42) zugesetzt. Unter heftiger Einwirkung werden die ungesättigten Verbindungen und das Chlorophyll zerstört. Man erhitzt dann das Gemisch durch Einsetzen des Kolbens in ein Wasserbad zum Sieden, schwenkt einigemal mit der Hand um und füllt, nachdem die Ölschicht klar erscheint, den Kolben bis zum Hals mit

konz. Salpetersäure. Sodann wird zentrifugiert und die Länge der Ölsäule bei Zimmertemperatur mit Hilfe eines Kalibers mit Nonius, der eine Messung bis nahe an 0,1 *mm* gestattet, gemessen. Diese Magermilchkolben werden mittels Quecksilbers geeicht, so daß der Rauminhalt für jeden *mm* der Capillarenlänge bekannt ist. Das spezifische Gewicht des Öls, welches zu 0,8447 bei 15,5° C bestimmt worden war, wurde um 0,00061 für jeden Grad Temperatur zwischen 15,5° und der Raumtemperatur korrigiert. Eine Verlustkorrektion zu Lasten eines Angriffs der heißen Salpetersäure auf das Öl war nicht nötig. Blindversuche ergaben Übereinstimmungen innerhalb 0,1%, was mit den Fehlergrenzen beim Beobachten und Kalibrieren übereinstimmt. Untersuchungen mit anderen Pflanzenblättern, z. B. Pecan (Hicoria pecan) und Satsumaorangen machten geringe Abweichungen in der Arbeitsweise nötig; zum Schluß werden noch die Schwierigkeiten besprochen, welche bei der Bestimmung unraffinierter Mineralöle mit verhältnismäßig geringem Gehalt an unsulfonierbarem Öl auftreten, ebenso bei Verwendung von Emulsionen.

K. Fresenius.

**Beizmittel.** Den Bericht der Internationalen Kommission für die Analyse der künstlichen Beizmittel hat V. Kubelka[1]) erstattet. Für die Beurteilung der Beize in der Gerberei soll ein Verfahren gefunden werden, das die Wirksamkeit der in der Beize vorhandenen Enzyme an ihrer Einwirkung auf ein womöglich der Haut chemisch verwandtes Substrat zu messen gestattet. Der Verfasser hält reines Casein für das zur Zeit geeignetste Standardpräparat; er erörtert die Arbeiten der letzten Jahre über die Wirkung der Beizenzyme auf Casein, besonders in Gegenwart von Ammoniumsalzen. Andere Standardstoffe wurden untersucht. Von A. Boidin[2]) wurde Milch, von M. Bergmann und O. Dietsche[3]) Gelatine als Grundsubstanz zur Messung der enzymatischen Wirksamkeit benutzt. Der Verfasser kritisiert diese und andere Arbeiten der letzten Jahre über das Beizproblem und deutet auch an, daß er Methoden ausfindig zu machen sucht, bei denen die Beizwirkung an den in der Beize hervorgebrachten Veränderungen der Blößensubstanz festgestellt werden soll.

Ein Verfahren zum Nachweis von Quecksilber an gebeiztem Getreide[4]) hat E. Schmidt[5]) entwickelt und neuerdings verbessert. Die Beize von 10—50 gebeizten Getreidekörnern wird in einem besonderen Apparat elektrolysiert unter Benutzung einer Kathode aus Aluminiumfolie, wobei vorhandenes Quecksilber die bekannte voluminöse Aluminiumoxydschicht bildet; die Neuerung schafft eine Methode, die sowohl für kupferhaltiges wie kupferfreies Saatgut allgemein verwendbar ist. Statt der NaCl-Lösung der ursprünglichen Vorschrift wird eine 30%ige $Na_2S_2O_3$-Lösung als Elektrolyt benutzt, wodurch zugleich die Vorbehandlung mit Natriumsulfat überflüssig wird.

[1]) Collegium 1931, S. 16; durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2124 (1932). — [2]) Cuir techn. **18**, 440 (1929); vergl. diese Ztschrft. **96**, 71 (1934). — [3]) Collegium 1929, S. 583; vergl. diese Ztschrft. **96**, 71 (1934). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 205 (1933). — [5]) Fortschr. d. Landwirtsch. **7**, 481 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 111 (1933).

Über den Nachweis von Spuren Arsen neben Quecksilber in saatgebeiztem Getreide oder dessen Mahlprodukten bringen H. Kühl und B. Czyzewsky[1]) eine Studie, worin sie zuerst die Schwierigkeiten und Störungen bei dem Marsch-Liebigschen Arsennachweis durch Anwesenheit von Hg besprechen und dann Abhilfe schaffen durch Anwendung höherer Säurekonzentrationen und höherer Temperaturen. Sie übergießen 25—50 *g* Getreide mit der 10fachen Menge 10%iger Salzsäure, erhitzen auf 50—60° C und schütteln nach Zusatz von 2,5—5 *g* $KClO_3$ im gut verschlossenen Stohmannkolben 20 Minuten lang aus, kochen, gegebenenfalls unter weiterem Salzsäurezusatz das Chlor weg, saugen schließlich noch Luft durch die noch heiße Lösung, stumpfen die Säure etwas ab und legen ein sorgfältig gereinigtes Zinkblech ein; so wird der Nachweis elektrolytisch geführt. Hg allein gibt matten, weißen Belag, As allein graubraunen bis braunschwarzen Belag; Der Farbton wird intensiver durch ½stündiges oder längeres Erhitzen auf dem Wasserbad bei 50° C. Durch As-Hg-Gemische wird die Reaktion beschleunigt. Unter der Analysenquarzlampe erscheint das reine Zinkblech mattschwarz, das Hg-amalgamierte tiefviolett, As im Sublimat zinnoberfarbig, der As-Hg-Belag auf violettem Grunde zinnoberfarbig. Durch Sublimation im Joddampf können die beiden Substanzen durch die leuchtend rote Zinnoberfarbe des Quecksilberjodids und die tiefrote bis gelbe Farbe des Quecksilberarsenats identifiziert werden. In schwierigen Fällen kann man durch Anwendung größerer Mengen des Untersuchungsmaterials die Lösung an Quecksilber anreichern.

Über den Nachweis von Spuren Arsen und Quecksilber in gebeiztem Saatgetreide teilen H. Kühl und B. Czyzewsky[2]) als Ergänzung zu diesem Bericht aus der Praxis mit, daß gebeiztes Getreide gelegentlich in das Mahlgut des Müllers gelangen und auch fahrlässig beigemischt werden kann, so daß daraus hergestellte Backwaren durch Verfärbung der Krume und durch im frischen Gebäck auftretenden ekelerregenden Geruch auffallen. Dies tritt noch hervor, wenn nur 10% des Mehls aus gebeiztem, 90% aus ungebeiztem Getreide gewonnen worden sind. K. Fresenius.

**Über die Vorschriften zur Bestimmung der Haltbarkeit von Farben auf Bekleidungsstoffen gegen Waschen, Schweiß und Wasser** berichtet W. Pluzanski[3]). Der Internationale Verband der Vereinigung von Textil- und Farbstoffchemikern, welcher sich mit dem genannten Problem beschäftigte, hat Kommission und Unterkommission beauftragt, Untersuchungsmethoden auszuarbeiten, und das Ergebnis ist eine Arbeitsweise, welche sich besonders eines von Prof. W. Kaczkowski in Warschau konstruierten Waschapparates[4]) bedient: In einem, aus säurefestem Material bestehenden, mit kon-

[1]) Ztschrft. f. d. ges. Getreide- u. Mühlenwesen **20**, 68 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3812 (1933). — [2]) Mühlenlaboratorium **4**, 34 (1934). — [3]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **15**, 433 (1933). — [4]) Polnisches Patent Nr. 15504 v. 1931 für M. W. Kaczkowski, Professor der polytechnischen Schule zu Warschau.

stantem Überlauf und Thermometer versehenen Wasserbad sitzt ein cylindrisches Porzellangefäß von 11 *cm* Durchmesser und 19 *cm* Höhe, welches mit einem gelochten Deckel verschlossen werden kann und ebenfalls ein Thermometer besitzt. In diesem Innengefäß befindet sich ein durch einen kleinen Elektromotor senkrecht auf und ab bewegbares Rührwerk, welches 60 Touren in der Minute macht; es endigt in einem Ringpaar aus Bakelit von je 8 *cm* äußerem und 5 *cm* innerem Durchmesser, welches durch geeignete Schrauben oder Riegel zusammengepreßt werden kann. Zwischen diese Ringe werden die zu prüfenden Gewebestücke zusammen mit den Probegeweben aus Baumwolle und Wolle eingeklemmt, und zwar so, daß das Baumwollprobegewebe oben auf dem zu prüfenden gefärbten Gewebe, das Wollprobegewebe unten zu liegen kommt. Diese Probetücher sind aus weißem, nicht appretierten Baumwoll- bezüglich Wollgewebe geschnittene Scheiben von einer der Ringform entsprechenden Größe. Der Apparat gestattet also, bei einer vorgeschriebenen Temperatur in einer vorgeschriebenen Badflüssigkeit während einer vorgeschriebenen Zeit die zu untersuchende Gewebeprobe zusammen mit geeigneten Probegeweben 60mal in der Minute durch die Flüssigkeit hindurchzubewegen; ist der Versuch dieses Durchspülens beendet, so löst man die Ringe, zieht die Gewebescheiben ab, wäscht mit Wasser 15—20 Minuten lang und trocknet. Die Färbungen auf Baumwolle, welche bei 80° und mehr gewaschen wurden, und diejenigen auf Wolle, welche bei 60° und darüber gewaschen wurden, sollen vor dem Waschen mit Wasser von 15—20° und dem Trocknen 15 Minuten lang abkühlen. Hat man nur Garne oder Fasern untersucht, so wäscht man die noch eingespannten Probestücke mit Wasser aus, ohne die Ringe zu trennen, dann erst nimmt man die Ringe auseinander und trocknet das Untersuchungsmaterial samt den Probegeweben im ganzen. Dann zieht man vorsichtig das obenaufliegende Baumwollprobegewebe ab, legt auf das nun freiliegende Untersuchungsobjekt eine steife, mit einem neutralen farblosen Leim bestrichene Papierscheibe und drückt leicht an; ist das Gewebe- oder Faden- oder Fasermaterial gut an das Papier angeleimt, so nimmt man vorsichtig das untere Wollprobegewebe ab und zerschneidet nun das auf dem Papier aufgeklebte Muster samt diesem in vier gleiche Teile. Eine Reihe von Hauptgrundsätzen bestimmt noch, daß die zu untersuchenden Probestücke nicht vom Rande, sondern aus der Mitte des Stücks zu schneiden sind, längs dem Schuß; es soll das Probestück keine Web-, Farbe- oder Appreturfehler haben, es sollen Datum und Warenzeichen angegeben sein; kommen appretierte Gewebe zur Untersuchung, so ist die Appretur vor dem Versuch nicht zu entfernen; Versuche mit Geweben, mit Garnen oder mit Rohfasern sind in analoger Weise auszuführen. Die Probegewebe sollen je *qm* bei Baumwolle 60–80 *g*, bei Wolle 40—50 *g* und bei Seide 30—35 *g* wiegen. Der Haftbarkeitsgrad einer untersuchten Färbung bestimmt sich a) durch das Verblassen des Farbtones, b) durch das Abfärben der Farbe auf das Probegewebe. Für die verschiedenen Stoffe, wie Baumwolle, Wolle,

Naturseide und die verschiedenen Kunstseiden sind besondere Chiffren vereinbart, ebenso Klassen für die verschiedenen Grade der Haltbarkeit gegen Waschflüssigkeit, gegen Kochen, gegen Schweißbehandlung, gegen kaltes Wasser. Für die Behandlung beim Waschen ist eine Lauge, die 2,5 *g* reinster Marseiller Seife (mit maximal 0,02% NaOH, 0,2% Unverseifbarem, 0,1% NaCl und 0,01% $Na_2CO_3$) und 2 *g* calcinierte Soda im Liter enthält, anzuwenden; die Ringe mit den Mustern sollen in ihrer höchsten Stellung 1—1,5 *cm* über der Oberfläche des Bades stehen; der Versuch von Betriebsbeginn bis zum Wiederstillstehen, soll 15 Minuten dauern. Die Behandlung soll nach 5 Klassen stattfinden: 1. Leichtes Waschen bei 20° C. 2. Normales Waschen bei 40° C. 3. Energisches Waschen bei 60° C. 4. Sehr energisches Waschen bei 80° C. 5. Waschen mit Kochen bei 95—100° C. Anmerkung 1: Bei Untersuchung von Wolle ist eine Behandlung bei über 80° C unzweckmäßig. Anmerkung 2: Das bei dem Versuch ablaufende Farbwasser färbt oft auch das Probegewebe oder beschmutzt selbst die zwischen den Ringen liegenden Teile desselben. Für die Prüfung auf Schweißfestigkeit sollen die Ringe in ihrer höchsten Stellung 2—3 *cm* über der Oberfläche des Bades stehen, welches 1,5 *l* der unten beschriebenen Lösung enthalten soll; die Behandlung ist zuerst eine alkalische, später eine saure und dauert im ganzen 30 Minuten; zum alkalischen Bad verwendet man Kochsalz und Ammoniak; nach 15 Minuten säuert man, ohne den Betrieb zu unterbrechen, mit Eisessig an und führt so den Betrieb in weiteren 15 Minuten zu Ende. Man verwendet drei verschiedene Bäder mit nach Klassen steigenden Gehalten und Temperaturen: Klasse Ia: 2,5 *g* NaCl, 3 *ccm* $NH_4OH$ von 24%; b: 3,8 *ccm* Eisessig. Temperatur während der ganzen Betriebsdauer 25° C. Klasse IIa: 7,5 *g* NaCl, 9 *ccm* $NH_4OH$ von 24%; b: 11,5 *ccm* Eisessig. Temperatur 37° C. Klasse IIIa: 15 *g* NaCl, 18 *ccm* $NH_4OH$ von 24%; b: 23 *ccm* Eisessig. Temperatur 50° C.

Für die Prüfung der Haltbarkeit gegen Wasser wird der gleiche Apparat mit 750 *ccm* destilliertem Wasser von 20° C beschickt; die Ringe des Rührers sollen in ihrer höchsten Stellung 3—4 *cm* über der Oberfläche des Bades stehen; die Haltbarkeit gegen Wasser wird durch zwei Klassen bezeichnet: Klasse I: Prüfung nach 10 Minuten langer Behandlung im mit Wasser gefüllten Apparat. Klasse II: Prüfung nach 60 Minuten langer Behandlung im mit Wasser gefüllten Apparat. Die Resultate aller dieser Prüfungen werden durch Chiffren ausgedrückt, welche im Original einzusehen sind. K. Fresenius.

**Insektenbekämpfungsmittel.** Die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Oberflächenspannung hat J. Vinas[1]) hinsichtlich ihrer Anwendung auf die Untersuchung von Insektenbekämpfungsmitteln besprochen. H. Brückner.

**Bodenuntersuchung**[2]). Phosphorsäure und Kali. H. Neubauer[3])

[1]) Ann. falsific. **26**, 517 (1933). — [2]) Fortsetzung des Berichtes in Heft 11/12 des vorigen Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **100**, 450 (1935). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **25**, 373 (1932); A **26**, 326 (1932).

veröffentlicht Untersuchungen über den Einfluß der Zeit auf die Brauchbarkeit des Roggensaatgutes für die Keimpflanzmethode und stellt an Hand von Roggensaat aus verschiedenen Jahren fest, daß unter der Voraussetzung vorschrittsmäßiger Lagerung in weiten Grenzen die Brauchbarkeit auch über eine 1jährige Lagerung hinaus nicht gefährdet ist.

A. Kuke[1]) präzisiert seinen Standpunkt in betreff der Leistungsfähigkeit des Roggensaatgutes unter dem Einfluß der Zeit und deren Bedeutung für die Keimpflanzmethode dahingehend, daß er nicht auf Grund seiner Untersuchungen die Keimpflanzmethode für generell unbrauchbar hält, sondern glaubt gezeigt zu haben, daß „der innere physiologische Wert des Roggens, vielleicht auch die Umweltbedingungen bei der Durchführung der Methode uns noch nicht so weit bekannt sind, daß wir, unabhängig von der Zeit, vor Schwankungen bewahrt bleiben".

K. Solon[2]) schlägt eine Vereinfachung des Neubauerschen Analysenganges bei der Keimpflanzmethode vor, die die Verwendung von $HClO_4$ zur $K_2O$-Bestimmung gestattet. Durch Zahlenangaben wird die Zuverlässigkeit der Änderung belegt.

A. Němec[3]) berichtet über einen Vergleich der Methoden H. Neubauer[4]), O. Lemmermann[5]) (Citronensäure), Němec[6]) (Wasserauszug) und Margarethe v. Wrangell[7]) mit Felddüngungsgversuchen. Zwischen Neubauerzahlen und den nach dem Wasserauszug gefundenen Werten des Verfassers ergibt sich ziemliche Parallelität. Allgemein konnte gezeigt werden, daß die Neubauerwerte im reziproken Verhältnis zu dem Adsorptionsvermögen der Böden für $P_2O_5$ stehen. Sie erscheinen nicht nur abhängig vom absoluten Gehalt der Böden an wasserlöslicher Phosphorsäure, sondern werden auch von dem Adsorptionsvermögen der Böden für Phosphorsäure beeinflußt.

N. W. Lobanow und A. M. Sweschnikow[8]) liefern ebenfalls einen Beitrag zur Neubauermethode. Sie halten die nach Neubauer in den Vegetationsschalen verwendete Wassermenge für ungeeignet. Die optimale Feuchtigkeit soll 40—70% der Wasserkapazität des gesamten Boden-Sandgemisches betragen. Das Verhältnis Boden : Pflanzenzahl ist nicht optimal für die quantitative Extraktion der Phosphorsäure. Die Vegetationsdauer soll auf 21—25 Tage erhöht werden. Zwischen der $P_2O_5$-Menge in den Wurzeln und der $P_2O_5$-Menge im grünen Teil der Pflanze wird ein Zusammenhang beobachtet. Abschließend geben die Verfasser an, daß bei Anpassung der Methode an die besonderen Eigenschaften der verschiedenen Bodenarten gute Übereinstimmungen mit Feldversuchen zu erzielen sind.

F. Brüne, Th. Arnd, E. Günther und A. Poock[9]) haben ver-

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **27**, 64 (1933). — [2]) Deutsch. Zuckerind. **57**, 739, 759 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3292 (1932). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **26**, 203 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **81**, 347 (1930); **90**, 476 (1932). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 476 (1932). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **81**, 348 (1930). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 265 (1927). — [8]) Bull. Inst. Polytechn. Ivanovo-Vosniesinsk (russ.) **16**, 9 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3292 (1932). — [9]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **26**, 271 (1932).

sucht, das Keimpflanzverfahren für Moorböden zu modifizieren. Die Originalvorschrift von Neubauer wurde in folgender Weise für diese spezielle Untersuchung abgeändert:

Der Boden wird naturfrisch zur Bestimmung verwendet. Siebung durch 3 *mm* Rundsieb oder 3 . 12 *mm* Spaltsieb. Die Menge des Bodens wird volumenmäßig bemessen; es wird eine Menge zur Anwendung gebracht, die der Trockenmasse von 100 *ccm* gewachsenem Boden entspricht. Die Wassermenge, die zuzusetzen ist, beträgt 90—120 *g*, je nach Beschaffenheit des Bodens.

Böden, die in der 20 *cm* starken Oberflächenschicht von 1 *ha* mindestens 4000 *kg* CaO enthalten, bedürfen keines Kalkzusatzes; ist der Kalkgehalt geringer, so wird $CaCO_3$ bis zu der Höhe von 4000 *kg* CaO je *ha* oder 0,2 *g* in 100 *ccm* zugesetzt.

Bei der Ernte werden nur die Sprosse, die oberhalb des Kornes abgeschnitten werden, verarbeitet, da sich bei der üblichen Behandlung nach Neubauer bei Moorböden Schwierigkeiten ergeben.

H. Niklas, H. Poschenrieder und A. Hock[1]) berichten über die Verwendbarkeit von mikrobiologischen Methoden zur Bestimmung des Phosphorsäurebedürfnisses. Die Ergebnisse, die mit Hilfe der Azotobaktermethoden und des Aspergillus-Verfahrens gewonnen wurden, gehen bis zu einem gewissen Grade parallel. Die Übereinstimmung beider Methoden mit dem Feldversuch ist befriedigend. Citronensäuremethode, Methode Dirks-Scheffer und mikrobiologische Verfahren lieferten meist gleichsinnige Resultate.

H. Niklas, H. Poschenrieder und J. Trischler[2]) führen die bisher über die Aspergillusmethode erschienenen Arbeiten auf und machen die Feststellung, daß bei einer Prüfung von Böden aus anderen Instituten zwischen Aspergillusverfahren und Feldversuch eine befriedigende, beim Vergleich mit der Neubauermethode eine sehr gute und bei Gegenüberstellung mit der Vegetationsmethode von Mitscherlich eine verhältnismäßig schlechte Übereinstimmung erzielt wurde.

H. Niklas und M. Miller[3]) weisen auf mathematischem Wege mit Hilfe der Korrelationsrechnung die funktionellen Beziehungen zwischen Aspergillusmethode und Neubauermethode nach. Die Übereinstimmung ist recht gut.

L. E. Kießling[4]) findet bei Untersuchungen über die Aspergillusmethode neben guter Brauchbarkeit bei typischen Mineralböden eine deutliche Beeinflussung der Mycelgewichte durch Vorhandensein von Huminsäure. Laboratoriumsmäßig wurde die Frage der Abhängigkeit mit Huminsäurepräparaten nach K. Simon geprüft. Neben Erhöhung der Mycelgewichte verursachte die Gegenwart von Huminsäure auch eine veränderte Mycelstruktur und Konidienbildung. Dabei erwies es sich als gleichgültig, ob die verwendeten Huminsäurepräparate wasserlöslich oder wasserunlöslich waren.

[1]) Die Phosphorsäure 2, 682 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung B 12, 109 (1933). — [3]) Die Ernährung d. Pflanze 28, 417 (1932). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A 21, 86 (1931).

P. Lohmann[1]) stellt Untersuchungen nach Neubauer dem Aspergillusverfahren gegenüber und findet, daß die Aspergillusmethode den $K_2O$-Gehalt zu niedrig und den $P_2O_5$-Gehalt zu hoch anzeigt. Die $P_2O_5$-Gehalte liegen höher als die durch den Citronensäureauszug gefundenen Werte, obgleich der Aspergilluspilz die Lösung nur bis zu einem $p_H$-Wert von 4,5 ansäuert.

K. Ihle und W. Stollenwerk[2]) vergleichen ebenfalls das Keimpflanzverfahren mit der Aspergillusmethode. Sie konnten feststellen, daß in bezug auf die Kalizahlen das Aspergillusverfahren nur in einem gewissen qualitativen Verhältnis zur Methode Neubauer steht, insofern nämlich der Schluß berechtigt erscheint, daß bei einem Mycelgewicht bis zu 1 *g* ein kaliarmer, bei über 2 *g* ein kalireicher Boden vorliegt. Zur schnellen groben Orientierung über den $K_2O$-Gehalt eines Bodens erscheint die Methode den Verfassern brauchbar.

S. Gericke[3]) behandelt die Frage der Bestimmung des $P_2O_5$-Gehaltes eines Bodens zur Beurteilung des Düngerbedarfs unter zusammenfassenden Gesichtspunkten. Die wichtigsten Methoden werden besprochen und in bezug auf ihre Übereinstimmung mit dem Feld- und Gefäßversuch gewürdigt. Die Gründe, die für mangelnde Übereinstimmung ausschlaggebend sein können, werden an Hand von Beispielen erörtert. Grundsätzlich wird der Wert der Bodenuntersuchung für rentable Anwendung der Phosphatdüngung betont.

E. Doktor[4]) hat versucht, mit Hilfe von chemischen Methoden die Nachwirkung eines Düngungsversuches mit steigenden $P_2O_5$-Gaben im Vorjahre zu charakterisieren. Es ergab sich, daß die benutzten Methoden nicht in der Lage waren, die für die Pflanzen gegebenen Verhältnisse jeweils hinreichend zum Ausdruck zu bringen.

Möglicherweise beeinflußt der Sättigungsgrad des Bodens und sein Gehalt an Ton die Resultate der chemischen Methoden nach der Richtung, daß sich nicht die gesamten für die Pflanzen aufnehmbaren Mengen an $P_2O_5$ ermitteln lassen.

W. Sauerlandt[5]) zeigt in einem $P_2O_5$-Mangelversuch die Veränderung der Gehalte an wurzellöslicher Phosphorsäure unter dem Einfluß der Vegetation. Die Düngung mit $(NH_4)_2SO_4$ konnte den durch die Neubaueranalyse festgestellten Phosphorsäuregehalt steigern. Analog wurde ein Vegetationsversuch in Mitscherlichgefäßen durchgeführt, der etwa gleiche Ergebnisse lieferte. Ein Teil der Proben wurde nach der Extraktionsmethode von Margarethe von Wrangell und L. Meyer untersucht. An Stelle der von Margarethe v. Wrangell vorgeschlagenen Formel zur Errechnung der Gesamtmenge an $P_2O_5$ wird eine neue aus der endlichen geometrischen Reihe abgeleitete vorgeschlagen. Abschließend ergaben sich Zusammenhänge zwischen dem Einfluß der Bodenoberfläche und den Ergebnissen der Extraktionsmethoden von Margarethe v. Wrangell und Němec.

[1]) Botan. Arch. **31**, 489 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 3044 (1931). — [2]) Landw. Jahrb. **76**, 291 (1932). — [3]) Die Phosphorsäure **2**, 225 (1932). [4]) Die Phosphorsäure **2**, 33 (1932). — [5]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **21**, 187 (1931).

W. Lesch[1]) berichtet über die citronensäurelösliche Phosphorsäure des Bodens und ihre Bestimmung auf colorimetrischem Wege. Der Nachteil der Citronensäuremethoden zur Bestimmung der Phosphorsäure [O. Lemmermann und L. Fresenius[2]), J. König und J. Hasenbäumer[3])] gegenüber der Salpetersäuremethode von A. A. J. v. 'Sigmond[4]) besteht in der für die übliche analytische Behandlung nötigen Entfernung der Citronensäure. Es war zu untersuchen, ob die zur colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure vorgeschlagenen Methoden mit Sicherheit zu benutzen waren.

Es kamen die Verfahren von O. Arrhenius[5]), A. Němec[6]) und Sch. R. Zinzadze[7]) in Frage. Arrhenius reduziert die Molybdänlösung mit Hydrochinon und Natriumsulfit ohne die Citronensäure zu entfernen. Němec benutzt Zinnchlorür zur Reduktion, während Zinzadze die direkte Anwendung eines Reduktionsmittels vermeidet und mit einer fertigen Molybdänblaulösung arbeitet. Für die beiden letzten Verfahren muß die Citronensäure zerstört werden. Němec entfernt die Citronensäure durch Oxydation mit $KMnO_4$, während Zinzadze den Auszug im Kjeldahlkolben eindampft und die Citronensäure mit einem Oxydationsgemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure unter Zusatz von $H_2O_2$ zerstört. Das letzte Verfahren ist also reichlich umständlich, so daß es für schnelle Bestimmungen ausscheidet.

Eine Nachprüfung der Methode Arrhenius, der die Phosphorsäure direkt in der Citronensäurelösung bestimmt ohne die Citronensäure und Kieselsäure zu berücksichtigen, ergab bei leichten Böden hinreichende Übereinstimmung mit gravimetrisch gefundenen Zahlen. Bei schweren, kalkreichen Böden zeigten sich jedoch Abweichungen, die eine allgemeine Anwendung dieses Verfahrens nicht ratsam erscheinen lassen.

Bewährt hat sich die Methode Němec, bei der die Citronensäure durch Permanganat zerstört und als Reduktionsmittel Zinnchlorür benutzt wird, durch dessen Verwendung der Kieselsäurefehler weitgehend auszuschalten ist. Mit dieser in einigen Punkten für die besonderen Verhältnisse abgeänderten Methode war es möglich, die Phosphorsäure im Boden mit hinreichender Sicherheit zu bestimmen.

A. Němec, J. Laník und Anna Koppová[8]) berichten ergänzend, zu der von ihnen früher angegebenen Methode[9]) zur colorimetrischen Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure. Bei diesem Verfahren wird die Citronensäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zerstört und die Phosphorsäure durch die bekannte Molybdänreaktion von

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **21**, 222 (1931). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **15**, 249 (1930); vergl. diese Ztschrft. **90**, 466 (1932). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung B **5**, 443 (1926); vergl. diese Ztschrft. **90**, 466 (1932). — [4]) Verhandlungen der II. Kommission d. Intern. Bodenk. Gesellsch. Budapest 1929, S. 147. — [5]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **14**, 185 (1929). — [6]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **18**, 315 (1930); vergl. diese Ztschrft. **90**, 479 (1932). — [7]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **16**, 129 (1930); vergl. diese Ztschrft. **82**, 383 (1930). — [8]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **25**, 365 (1932). — [9]) Ztschrft f. Pflanzenernährung u. Düngung A **18**, 315 (1930).

A. Denigès[1]), modifiziert für wäßrige Auszüge nach W. R. G. Atkins[2]), bestimmt. Die Arbeitsvorschrift ist folgende:

5 *ccm* des Citronensäureauszuges werden mit 10 *ccm* Schwefelsäure von 40 Vol% zum Sieden erhitzt und dann mit 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung bei wiederholtem Aufkochen bis zu schwacher Rosafärbung titriert. Der Überschuß an $KMnO_4$ wird mit einer Lösung von 0,25% $H_2O_2$ beseitigt und das überschüssige Wasserstoffperoxyd durch ½stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt. Das Reaktionsgemisch wird dann in einen 100 *ccm*-Meßkolben übergeführt und zu Anfang mit konz. Ammoniak, gegen Ende der Reaktion mit 15%igem Ammoniak gegen *a*-Dinitrophenol neutralisiert. In der erkalteten Lösung wird die Blaufärbung durch Zugabe von 2 *ccm* Molybdänlösung und 0,3 *ccm* frisch bereiteter $SnCl_2$-Lösung erzeugt. Nach Auffüllen wird colorimetriert.

Die $H_2O_2$-Lösung darf nicht stärker als 0,25%ig sein. Die Reduktion mit $SnCl_2$ muß bei allen Kolben zeitlich gleich erfolgen, da größere Zeitdifferenzen Änderungen in der Farbintensität zur Folge haben. Es wird weiter betont, daß beim Vorliegen calciumcarbonathaltiger Böden zur Oxydation der Citronensäure die Verwendung einer stärkeren $KMnO_4$-Lösung (etwa 0,2 n-Lösung) wenigstens zu Beginn der Reaktion von Vorteil ist. Bei fortgeschrittener Reaktion wird wie sonst 0,1 n- oder noch schwächere Lösung verwendet. Wenn die Rosafärbung etwa 2 bis 3 Minuten bei schwachem Kochen anhält, kann die Oxydation als beendigt gelten. Bei Anwendung älterer Permanganatlösungen zeigte sich Neigung zur Bildung von Manganoxyden und -hydraten, die nur schlecht wieder in Lösung zu bringen sind. Durch Verwendung von frisch bereiteten Lösungen läßt sich das Entstehen dieser Körper vermeiden.

In bezug auf den Einfluß des dreiwertigen Eisens auf die colorimetrische Bestimmung kann an Versuchen gezeigt werden, daß die Gegenwart des Ferri-Ions bei der Konzentration von 0,5 *mg* in 100 *ccm* Lösung stören kann, wenn die $P_2O_5$-Konzentration der zu untersuchenden Lösung geringer als 0,075 *mg* in 100 *ccm* ist. Die Störung wird hervorgerufen durch die Färbung, die die Ferrisalze der Lösung verleihen und die besonders bei hellblauen Lösungen eine Vertiefung der Blaufärbung vortäuscht. Die gleiche Frage wurde für $SiO_2$ untersucht; es wurde beobachtet, daß bei Vorhandensein von Mengen bis zu 2,0 *mg* $SiO_2$ in 100 *ccm* Lösung keine Beeinflussung der Resultate erfolgt.

Eine Prüfung der colorimetrischen $P_2O_5$-Bestimmungsmethode von R. G. Warren und A. J. Pugh[3]), bei der die Ferri-Verbindungen vor Erzeugung der Blaufärbung mit Molybdänlösung durch Kaliumferrocyanid entfernt werden, ergab, daß der Ferrocyanidniederschlag zum Mitreißen von $P_2O_5$ neigt, und daß sich auf Grund dieser Tatsache Zahlen ergeben, die nur 56,9—85,9% der gewichtsanalytisch ermittelten erreichen.

In einer weiteren Arbeit vergleicht A. Němec[4]) die $P_2O_5$-Methode von Arrhenius (2%iger Citronensäureauszug, Reduktion des Molybdat-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **82**, 383 (1930). — [2]) Journ. of Agric. Science **14**, 192 (1924); vergl. auch diese Ztschrft. **83**, 433 (1931). — [3]) Journ. of Agric. Science **20**, 532 (1930). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **21**, 231 (1931).

komplexes mit Natriumsulfit-Hydrochinon ohne Beseitigung der Citronensäure) mit der von ihm angegebenen Methode und findet bei Ausdehnung des Arrheniusschen Verfahrens auf die vom Verfasser benutzten 1%igen Citronensäureauszüge bei $P_2O_5$-armen Böden so geringe Farbintensität, daß exakte Colorimetrie nicht mehr möglich ist. Bei mittleren und hohen $P_2O_5$-Gehalten werden befriedigende Werte erzielt, für praktische Zwecke kann man durch Vergleich mit einer Farbskala für den Zweck der Bodenuntersuchung ausreichende Genauigkeit erzielen. Die Beständigkeit der Blaufärbung nach Arrhenius bedeutet einen Vorteil gegenüber dem Vorgehen von Němec.

L. Dworak[1]) bemerkt zu der Arbeit von A. Němec „die Verfahren zur Wirkungsbestimmung der Dünger müssen rein auf relativer Grundlage, ohne Grenzwerte, gemäß dem Dünger und der Pflanze differenziert ausgearbeitet werden, um den Landwirten — als letztes Ziel — sichere und brauchbare Grundlagen für die Düngung zu erbringen."

E. Becker[2]) teilt Untersuchungen zur Bestimmung der Düngebedürftigkeit der Böden an $P_2O_5$ und $K_2O$ mit. Verglichen wurden die Methoden Lemmermann, Neubauer, 'Sigmond und der Feldversuch. Die Arbeit bietet sehr viel Zahlenmaterial und Einzeltatsachen. Es sei deshalb auf die Originalarbeit verwiesen.

S. Gericke[3]) glaubt, daß nach den Untersuchungen von O. Arrhenius der Bodenauszug mit 2%iger Citronensäure recht geeignet erscheint, einen Einblick in die Phosphorsäurebedürftigkeit des Bodens zu erhalten. Zwischen Feldversuchen und den colorimetrisch nach Angaben von Arrhenius gewonnenen $P_2O_5$-Zahlen besteht ein recht guter Zusammenhang, so daß sich bei Benutzung geeigneter Grenzwerte mit einiger Sicherheit voraussagen läßt, in welcher Weise der Boden auf Phosphorsäurezufuhr reagieren wird.

H. Visser[4]) betrachtet die Veröffentlichungen von O. Arrhenius und S. Gericke vom Standpunkte des Praktikers. Er versucht, rechnerisch nachzuweisen, daß die auf Grund des Citronensäureauszuges gewonnenen Resultate für die Praxis nicht die genügende Sicherheit zur Entscheidung der Frage der Rentabilität der Phosphorsäuredüngung bieten, die von einer einwandfreien Bestimmungsmethode zu verlangen ist.

F. S. Ssobolew[5]) hat festgestellt, daß die Vegetationsmethode von E. A. Mitscherlich sich nicht zur Bestimmung des N-Bedürfnisses von Zuckerrübenböden eignet; bei Versuchen, die $P_2O_5$-Bedürftigkeit mit dieser Methode zu ermitteln, ergaben sich jedoch gute Resultate. Gleich gute Ergebnisse lieferte die Methode Arrhenius, während die ebenfalls geprüfte Methode Lemmermann und das Verfahren der Löslichkeitskurven den Methoden Arrhenius und Mitscherlich in

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung B **10**, 201 (1931). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung B **11**, 552 (1932). — [3]) Die Phosphorsäure **1**, 215 (1931). — [4]) Die Phosphorsäure **1**, 293 (1931). — [5]) Düngung u. Ernte (russ.) 1931, S. 904; durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2373 (1932).

bezug auf die Sicherheit der Bestimmung des Phosphorsäurebedürfnisses nachstanden.

O. Franck[1]) berichtet über einen Vergleich der Arrheniusmethode mit der Methode von H. Egnér[2]) zur Bestimmung der Phosphorsäurebedürftigkeit im Vergleich mit Feldversuchen. Es zeigte sich, daß die Egnérsche Methode am besten geeignet war, in Übereinstimmung mit dem Ausfall der Feldversuche das Phosphorsäurebedürfnis richtig anzuzeigen.

G. Sundelin, O. Franck und C. Larson[3]) finden bei einem Vergleich der Methoden Mitscherlich und Neubauer mit dem Feldversuch eine Überlegenheit der Methode Mitscherlich.

S. Osugi, S. Yoshie und N. Nishigaki[4]) haben die Löslichkeit einiger Phosphate in Abhängigkeit von der $p_H$-Zahl ermittelt. $Ca_3(PO_4)_2$ hat die geringste Löslichkeit bei $p_H = 7{,}68$. Beim Sauerwerden steigt sie schnell, beim Alkalischwerden langsam an. $AlPO_4$ ist am unlöslichsten zwischen $p_H$ 4,07 und 6,93, auch hier findet sowohl nach der sauren Seite wie nach der alkalischen Seite ein Anstieg in der Löslichkeit statt. Bei $FePO_4$ liegt das Löslichkeitsminimum zwischen $p_H$ 3 und 6, nach der alkalischen Seite ist der Anstieg der Löslichkeit stärker.

P. L. Hibbard[5]) verwendet zur chemischen Bestimmung der leicht löslichen Phosphorsäure Säuren verschiedener Konzentration. Die Zunahme an $P_2O_5$ durch ansteigende Acidität ergibt einen Anhalt für die Nachlieferungskraft. Bei Anwendung von Auswaschungsmethoden anstatt der Ausschüttelung ergeben sich noch bessere Resultate.

H. J. Harper[6]) gibt ein Verfahren an zur Bestimmung der Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden. Die Extraktion des Bodens erfolgt mit 0,1 n-Essigsäure. Die Phosphorsäurebestimmung wird colorimetrisch vorgenommen durch die Molybdänblaureaktion im Vergleich mit entsprechenden Standardreihen.

E. Truog[7]) schlägt vor, die leicht lösliche Bodenphosphorsäure durch Ausschütteln mit 0,002 n-Schwefelsäure, die mit $(NH_4)_2SO_4$ auf $p_H = 3$ gepuffert ist, zu bestimmen (colorimetrisch nach Denigès).

B. Dirks und F. Scheffer[8]) berichten über die Verfahren von Němec und von Margarethe v. Wrangell zur Bestimmung der leicht löslichen Phosphorsäure und können experimentell belegen, daß bei wiederholten Ausschüttelungen des Bodens mit Wasser der höchste $P_2O_5$-Wert nicht immer der ersten $H_2O$-Behandlung entspricht. Es besteht ein Zusammenhang zwischen den gelösten Ca- und $P_2O_5$ Mengen, der dadurch qualitativ

---

[1]) Meddelande Nr. 428 från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet Jordbruksavdelningen Nr. 84 (1933). — [2]) Meddelande från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet, Nr. 425. — [3]) Meddelande Nr. 419 från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet Jordbruksavdelningen Nr. 82 (1932). — [4]) Bull. agr. chem. Soc. Japan **7**, 84 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3139 (1932). — [5]) Soil Science **31**, 437 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 3031 (1931). — [6]) Science **76**, 415 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 998 (1933). — [7]) Journ. Americ. Soc. Agr. **22**, 874 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1347 (1931). — [8]) Wiss. Arch. f. Landw. Abt. A Pflanzenbau **4**, 641 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 111 (1931).

gekennzeichnet ist, daß die Zunahme der $P_2O_5$-Löslichkeit bedingt wird durch das Verschwinden gelöster Ca-Mengen aus dem Boden.

Pflanzenphysiologisch ergibt sich, daß zwischen den durch mehrfaches Ausschütteln erhaltenen $P_2O_5$-Werten und der pflanzenaufnehmbaren Phosphorsäure kein Zusammenhang bestehen kann, da die Pflanze nicht die durch die Ausschüttelungen fortgeführten Basenmengen aufnimmt und somit die ermittelten $P_2O_5$-Mengen auch nicht leicht löslich zur Verfügung stehen. Die Verfasser schlagen vor, um die natürlichen Verhältnisse weitgehend zu berücksichtigen, bei der Bestimmung der leicht löslichen Phosphorsäure durch Ausschüttelung für neutrale bis alkalische Böden eine Lösung von $CO_2$, die mit $CaCO_3$ versetzt ist, und für saure Böden reines Wasser zu benutzen. Obgleich auf diese Weise keineswegs die Gesamtmenge der leicht löslichen Phosphorsäure ermittelt wird, läßt sich mit Hilfe von geeigneten Testzahlen die Düngebedürftigkeit feststellen.

Naehring[1]) vergleicht die Methoden Dirks, Mitscherlich und Neubauer und beobachtet, daß sich die Methode Dirks am besten den tatsächlichen Verhältnissen anpaßt.

W. Wöhlbier und K. Naumann[2]) haben die Schnellmethode von B. Dirks und F. Scheffer[3]) in Vergleich mit den Methoden Neubauer und Mitscherlich kritisch geprüft und kommen sowohl auf Grund der praktischen Prüfung wie auch von theoretischen Überlegungen zu der Auffassung, daß die Methode Dirks wenig brauchbar erscheint. Nur in Fällen, wo extreme Düngungsverhältnisse vorlagen, ergab sich hinreichende Übereinstimmung. Die Ausführungen der Verfasser stehen im Einklang mit den Feststellungen von H. Wießmann auf der Tagung der Bodenkundlichen Gesellschaft in Wiesbaden. O. Wehrmann.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

## 3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

**L. Fresenius. E. Schubert.**

**Literatur.** A. Tschirch und E. Stock, Die Harze. Die botanischen und chemischen Grundlagen unserer Kenntnisse über die Bildung, die Entwicklung und die Zusammensetzung der pflanzlichen Exkrete. 3. Aufl., Band II, 1. Hälfte. Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin 1935. Preis geb. RM. 52.—.

Dem an dieser Stelle[4]) bereits besprochenen ersten Teil der Neuauflage des Buches von A. Tschirch, „Die Harze und Harzbehälter" ist nunmehr auch der zweite spezielle Teil gefolgt, in dem die einzelnen Harze nach Vorkommen, Gewinnungsart, äußere Beschaffenheit, Verwendungszweck und chemische Eigenschaften eingehend beschrieben werden. In den meisten Fällen finden sich auch wertvolle Angaben über die in Betracht kommenden Verfälschungen und die Wertbestimmung des betreffenden Harzes.

[1]) Zentrbl. f. Zuckerind. **39**, 632 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1906 (1931). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **28**, 129 (1933). — [3]) Das Superphosphat **6**, 75 (1930). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 297 (1934).

F. Amelink, Schema zur mikrochemischen Identifikation von Alkaloiden. Verlag N. V. D. B. Centen's Uitgevers Maatschappij, Amsterdam 1934. Preis geb. holl. f. 7.90.

Das von Marga Laur übersetzte, mit einer empfehlenden Einleitung von N. Schoorl versehene Buch gibt eine Anleitung zur mikrochemischen Identifikation der Alkaloide nach einem ganz bestimmten, sorgfältig ausgearbeiteten Schema, bei dem nur acht Reagenzien verwendet werden. Die Angaben des Textes werden durch anschauliche Zeichnungen unterstützt und sollen im Verein mit diesen bei einiger Übung die Identifikation der meisten Alkaloide sicher ermöglichen.

W. Peyer, Analytische Praxis im Apotheken- und nahrungsmittelchemischen Laboratorium. Verlag der Süddeutschen Apothekerzeitung, Stuttgart 1934. Preis geb. RM. 5.—.

Dieses als Sonderdruck in der Süddeutschen Apotheker-Zeitung erschienene Buch enthält eine große Reihe von analytischen Vorschriften zur Untersuchung pharmazeutischer Präparate, die durchweg auf eigene Erfahrungen des Verfassers aufgebaut sind. Der Verfasser ist sich selbst darüber im klaren, daß die Auswahl der einzelnen Methoden recht subjektiv ist: man wird kaum sagen können, daß das Buch in der vorliegenden Form einem wirklichen Bedürfnis entspricht. L. Fresenius.

**Beams Farbenreaktion**[1]) **zur Erkennung von indischem Hanf** ist nach Mitteilungen von A. Lucas[2]), H. Trolle[3]) und G. Rende[4]) keine spezifische Reaktion. Es wurde festgestellt, daß die Reaktion von W. Beam[1]), die von gewissen Laboratorien für gerichtliche Chemie und von sachverständigen Chemikern in Ägypten und vielleicht auch in anderen Ländern offiziell angewendet wird, bei Auszügen aus der echten Droge negativ verlief, während einige im Kochpunkt von Cannabinol wesentlich verschiedene Auszüge aus anderen Pflanzen eine positive Reaktion ergaben. Ebenso ungeeignet wie die Reaktion von Beam, die auf Rotfärbung des Ätherauszuges mit alkoholischer Kalilauge beruhen soll, waren auch weitere auf ähnlicher Grundlage beruhende Reaktionen auf Cannabinol nach P. Casparis[5]), H. Hager[6]), und E. Kohn-Abrest[7]). Es wird als dringend erforderlich betrachtet, daß die zuständigen Behörden die genannten Reaktionen für alle Laboratorien für gerichtliche Chemie und Toxikologie verbieten, um juristische Fehler zu vermeiden. E. Schubert.

**Beiträge zur Untersuchung von Alkaloiden.** Ein Verfahren zur Bestimmung eines Alkaloides oder der Gesamtalkaloide in überzogenen oder nicht überzogenen Tabletten teilt Lester C. Dick[8]) mit. Handelt es sich um farbig überzogene Tabletten, so wird der Überzug durch ein geeignetes Lösungsmittel entfernt. Farblose oder nicht überzogene Tabletten werden in einer Menge von 50 Stück gewogen,

[1]) The Extra Farmacopea II, S. 52. — [2]) Analyst **58**, 602 (1933). — [3]) Contribution à l'analyse des substances toxiques et des stupéfiants 1932. — [4]) Ann. falsific. **25**, 332 (1932). — [5]) Pharm. Acta Helvetiae **1**, 210 (1926). — [6]) Handbuch der Pharmazeutischen Praxis I, S. 780 (1930). — [7]) Chimie Toxicologique II, S. 265 (1924). — [8]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, **24** (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2438 (1933).

gepulvert und in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen, etwa 300 *ccm* fassenden Glaskolben mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit oder Natronlauge und genau 100 *ccm* Chloroform versetzt; man fügt einige Schrotkugeln hinzu und läßt den Kolben mit Inhalt mehrere Stunden rotieren; dadurch wird das an der Kolbenwand anhaftende Pulver gründlich extrahiert. Man läßt sodann die Chloroformflüssigkeit durch ein kleines Filter laufen, schüttelt 50 *ccm* des Filtrates mit verdünnter Säure aus, alkalisiert diese Ausschüttelung wieder und schüttelt neuerdings die Alkaloide mit Chloroform aus. Man dampft das Chloroform ab und bestimmt die Alkaloide gravimetrisch oder volumetrisch. Ist man sicher, daß die Tabletten außer den Alkaloiden keine in Chloroform löslichen Stoffe enthalten, so können die ersten 50 *ccm* des Chloroformauszuges direkt zur Alkaloidbestimmung verwendet werden.

Über Kaliumantimonjodid als Alkaloidfällungsmittel berichtet L. Rosenthaler[1]) im IX. Beitrag zum Nachweis organischer Verbindungen. Das Reagens ist bisher schon in mehreren Fällen zum Nachweis von Alkaloiden herangezogen worden, doch liegt eine systematische Untersuchung über seine Brauchbarkeit noch nicht vor. Man kann das Reagens auf dem Objektträger ex tempore bereiten, indem man zu der Lösung von Antimontrichlorid in Salzsäure ein Kryställchen Kaliumjodid gibt, worauf man die salzsaure Lösung des Alkaloids zufügt, oder man versetzt die salzsaure Lösung des Alkaloids zunächst mit der Lösung des Antimontrichlorids in Salzsäure; die dabei mit einigen Alkaloiden eintretenden Fällungen gingen meist beim Umrühren wieder in Lösung. In diesem Falle setzt man zuletzt ein Körnchen Kaliumjodid hinzu. Es wurden noch andere Ausführungsmöglichkeiten der Reaktion und der Ausfall derselben bei Arekolin, Brucin, Coffein, Ephredin, Ephetonin, Hydrastinin, Mescalin, Pilocarpin, Skopolamin, Theobromin und Theophyllin beschrieben.

Zur Aminometrie von Alkaloiden bemerkt D. Vorländer[2]) in Ergänzung des Versuchsberichtes über die Titration von einigen Alkaloiden in Lösungen von Chloroform mittels Chlorwasserstoffes[3]), daß Cinchonin und Chinin genau als zweisäurige Amine, Strychnin und Brucin dagegen als einsäurige Amine bestimmt wurden. Dies entspricht den bekannten Unterschieden im Verhalten jener Alkaloide und deren Stickstoffatomen. Wasserfreie Benzolsulfosäure und andere in Chloroform leicht lösliche Sulfosäuren erwiesen sich zur Aminometrie als brauchbar.

Über die Anwendungsmöglichkeiten von konz. Schwefelsäure und konz. Schwefelsäure mit Zusätzen als Alkaloidfarbreagenzien veröffentlicht R. Lillig[4]) einen ausführlichen Bericht. Die Alkaloidfarbreagenzien geben mit Alkaloiden Färbungen, die entweder für einzelne Alkaloide als Identitätsreaktionen charakteristisch

[1]) Pharm. Ztg. **78**, 23 (1933). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, 145 (1934). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **66**, 1789 (1933). Aminometrie ist Titration von Aminen mit Säure unter Ausschluß von Wasser und Alkohol, also von Aminen, frei von Hydroxylgruppen. — [4]) Pharm. Ztg. **78**, 910, 921 (1933).

sind, oder sie dienen als Orientierungsreaktionen, indem bei Alkaloiduntersuchungen je nach dem Ausfall der Farbreaktion oder dem Ausbleiben jeglicher Färbung eine beschränkte Anzahl Alkaloide in Betracht gezogen werden kann. Der Ausfall der Farbreaktionen ist von vielen Nebenumständen abhängig. Eine große Rolle spielt der Reinheitsgrad der Alkaloidsalze; ferner sind für den Ausfall von Bedeutung die Mengenverhältnisse zwischen der angewendeten Alkaloidsubstanz und dem Reagens, der Wassergehalt der Schwefelsäure und die Reaktionsbedingungen. Die Farbreaktionen müssen deshalb genau nach den angegebenen Vorschriften ausgeführt werden. Keineswegs sind alle angeführten Alkaloidfarbreaktionen eindeutig; oft geben ganz andere chemische Verbindungen dieselben Farberscheinungen beim Zusammenbringen mit dem Reagens. Die Reaktionen werden nach drei Gruppen beschrieben, wobei 1. konz. Schwefelsäure als Farbreagens, 2. konz. Schwefelsäure mit anorganischen Zusätzen und 3. konz. Schwefelsäure mit Zusatz von organischen Körpern verwendet wird. Alle mit Schwefelsäure hergestellten Alkaloidfarbreagenzien sind nach dem heutigen Stand der Fachliteratur zusammengestellt und die Alkaloide nach dem Ausfall der Farbtöne übersichtlich geordnet. Bei einer kritischen Nachprüfung aller Alkaloidfarbreaktionen würde sich herausstellen, daß noch manche als nicht entsprechend oder zu wenig charakteristisch in der Fachliteratur gestrichen werden könnte.

Über Alkaloidbestimmungen durch Verdrängungstitration berichten F. Schlemmer und H. Koch[1]). Als Verdrängungstitrationen werden solche Bestimmungen bezeichnet, bei denen eine an eine schwache, bezw. schwer lösliche Base gebundene Säure titrimetrisch bestimmt wird, indem man die schwächere Säure durch eine starke verdrängt. Umgekehrt kann auch die an eine schwache, bezw. schwer lösliche Base gebundene Säure titrimetrisch bestimmt werden, indem man die schwache Base durch eine starke in Freiheit setzt. Auch bei Aminosäuren sind Verdrängungstitrationen möglich. Spezielle Formen solcher alkalimetrischer Verdrängungstitrationen liegen vor bei den Bestimmungen in Gegenwart von Alkohol oder Formaldehyd, wie sie z. B. in der Enzymforschung Anwendung finden und bei Titrationen, mit deren Hilfe es möglich ist, in Aminosäuren basische Aminogruppen nach Zugabe von Aceton mit einem geeigneten Indikator zu bestimmen. Gibt man zu einer wäßrigen Lösung eines Ammoniumsalzes eine genügend große Menge von Alkohol, so kann man nach R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz[2]) die Säure alkalimetrisch unter Verwendung von Phenolphthalein titrieren; ebenso verhalten sich Aminosäuren. Den umgekehrten Weg beschreitet K. Linderstrøm-Lang[3]) in einem Verfahren, welches darin besteht, daß die Titration von Aminosäuren mit einem geeigneten Indikator unter Zugabe von Aceton vorgenommen wird. Die Verfasser geben für die Alkoholtitration von Alkaloid-

[1]) Arch. der Pharm. **272**, 394 (1934). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **54**, 2988 (1921); vergl. diese Ztschrft. **64**, 458 (1924). — [3]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **173**, 32 (1928); vergl. diese Ztschrft. **76**, 236 (1929).

salzen folgendes Verfahren an: Das reine Alkaloidsalz wird in einem Wasser-Aceton-Gemisch gelöst. Hierauf wird so viel Alkohol zugegeben, daß eine 90%ige alkoholische Lösung entsteht; diese wird mit alkoholischer 0,025 n-Kalilauge nach Zugabe von Phenolphthalein bis zur Rotfärbung titriert. Genauer und stets zweckmäßig bei Gegenwart von eigenfarbigen Begleitstoffen titriert man potentiometrisch. Voraussetzung für das Verfahren ist, daß keine überschüssige Säure vorhanden ist. Die Acetontitration wird folgendermaßen ausgeführt: Die Alkaloidbasen werden unter Zugabe der berechneten Menge Essigsäure, bezw. Milchsäure in einem Gemisch aus gleichen Teilen Aceton und Wasser in der Wärme gelöst. Zur Titration wird hierauf die Alkaloidsalzlösung mit soviel Aceton versetzt, daß eine 90%ige acetonische Lösung entsteht, diese wird mit Thymolblau als Indikator mit alkoholischer 0,025 n-Salzsäure auf einen bestimmten, empirisch festgelegten Farbton unter einer Tageslichtlampe titriert. Nach beiden Titrationen sind von den Verfassern gut übereinstimmende Werte erzielt worden. Die Verfahren eignen sich auch zur Nachprüfung von Arzneispezialitäten mit Alkaloidgehalt usw. Bei der Bestimmung der Alkaloide in ihren Ursprungsdrogen wurden durchwegs Überwerte erhalten, aber nie in solcher Höhe, daß die Bestimmung unbrauchbar gewesen wäre; diesbezügliche Untersuchungen sind noch im Gange.

J. C. Munch, F. S. Crossley und W. H. Hartung[1]) teilen das Ergebnis eingehender Untersuchungen über das Verhalten von Alkaloidreagenzien gegenüber einer Reihe von ephedrin- und ephedrinartigen Verbindungen mit. Es wurden 17 der bekanntesten Alkaloidreagenzien herangezogen und die Grenzwerte für die Erkennbarkeit der Reaktionen ermittelt, die in der Originalarbeit eingehend beschrieben werden.

Zur Trennung von Alkaloiden mit Hilfe von Puffergemischen teilt S. Jelgasin[2]) folgendes Verfahren mit. Harmalin und Harmin: Man löst 1 Teil der Mischung der Hydrochloride beider Alkaloide (normales Verhältnis $^2/_3$:$^1/_2$) in 10 Teilen (80—85° C) heißem Wasser, entfärbt mit 0,05 Teilen Tierkohle, filtriert und versetzt heiß mit 3 Teilen Natriumacetat. 80% des Harmins fallen rein aus. Nach ½stündigem Absetzen wird abgesaugt, wobei die Temperatur von 80 bis 85° C beibehalten werden muß. Die Mutterlauge wird bei 70—80° C mit 5%iger Ammoniakflüssigkeit versetzt, bis der Essigsäuregeruch verschwindet und eine bleibende Trübung entsteht. Harmin fällt mit Harmalin verunreinigt aus, diese Mischung wird wieder wie oben behandelt, die Mutterlauge mit Natronlauge versetzt bis zur vollständigen Abscheidung; das Harmalin fällt rein aus. Chinin und Euchinin: Der Lösung beider Alkaloide setzt man Natriumacetat zu, Chinin bleibt als Acetat in Lösung, Euchinin fällt als Acetat aus. Brucin und Strychnin: Man löst die Mischung der Salze beider Alkaloide in 10 Teilen 10%iger Ammonchloridlösung, setzt bei 85—90° C 10%ige Ammoniakflüssigkeit

[1]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **21**, 463 (1932). — [2]) Chem.-pharm. Ind. (russ.) 1932, S. 128; durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2799 (1934).

zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und saugt diesen (Strychnin) bei 50—60° C ab. Die Mutterlauge läßt man erkalten, versetzt warm mit Natronlauge, wobei Brucin ausfällt. Sind nicht mehr als 25% Brucin zugegen, so kann man auch das Gemisch der Salze bei 80—90° in 5 Teilen Chlorammonlösung lösen, wobei sich nur Brucin löst, und heiß absaugen. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten das Brucin als Chlorammon-Brucin aus. Dies wird nach dem Absaugen in 5 Teilen Wasser gelöst; nach Zusatz von Natronlauge fällt das Brucin aus.

Über die Fällung von Alkaloiden durch Tannine und die Verwendung von Antipyrin zum Nachweis von Tannin berichten A. H. Ware und V. Smith[1]). Es werden 14 offizinelle Alkaloide und organische Basen und deren Salze angegeben, die von Tannin allein, und 14 andere, die von Tannin in Gegenwart von 0,04% Natriumbicarbonat gefällt werden. Die Gallusgerbsäure besitzt folgende Vorteile als Gruppenreagens auf Pflanzenbasen: sie fällt die Mayer-negativen Purinbasen, ist spezifischer als Dragendorffs Reagens[2]), sowie billiger und auch einfacher herzustellen. Bei einfachen Substanzen löst man die Probe in 3 *ccm* einer 10%igen wäßrigen Lösung von Natriumbiphosphat ($NaH_2PO_4$) gegebenenfalls in der Wärme, setzt kalt 3 *ccm* 2%ige wäßrige Gallusgerbsäurelösung und dann soviel als nötig aber nicht mehr als 3 *ccm* einer wäßrigen Lösung von 5% Natriumphosphat ($Na_2HPO_4$) und 10% Natriumbiphosphat ($NaH_2PO_4$) zu, mischt und filtriert; es werden mit fast allen offizinellen Stickstoffbasen außer den auch Mayer-[3]) und Dragendorff-negativen Benzocain, Orthocain und Adrenalin positive Reaktionen erhalten. Bei Mischungen, Drogenpulvern und Extrakten verfährt man wie folgt: feste Stoffe werden mit einer Lösung von basischem Bleiacetat, Extrakte mit gereinigtem Holzfaser- oder Quassiaholzpulver verrieben; die lackmusalkalische Mischung wird mit einem Gemisch aus 3 Teilen Chloroform, 1 Teil Tetrachlorkohlenstoff und 1 Teil Amylalkohol extrahiert, das Filtrat wird mit 5 *ccm* 10%iger Natriumbiphosphatlösung ausgeschüttelt; 3 *ccm* der Ausschüttelung werden wie bereits oben beschrieben behandelt. Als den Cinchoninsalzen überlegenes Reagens auf Tannine wird Antipyrin empfohlen. Man gibt zu 5 *ccm* eines frisch bereiteten wäßrigen Auszuges der Probe 0,5 *g* Natriumbiphosphat, filtriert, wenn nötig, und gießt in 5 *ccm* einer 2%igen Antipyrinlösung; reichlicher Niederschlag deutet stets auf Tannin, geringer Niederschlag nur dann, wenn unter Ersetzung des Natriumbiphosphates durch 0,01 *g* Natriumbicarbonat ebenfalls ein Niederschlag auftritt. Handelsextrakte werden mit mindestens 5 Teilen Wasser verdünnt; hierauf wird soviel Natriumbiphosphat zugesetzt, daß eine 10%ige Lösung erhalten wird. Falls ein Niederschlag entsteht, wird der Alkohol vertrieben, kalt filtriert, mit Waschwasser auf das frühere Volumen gebracht und weiter wie oben verfahren.

Ein neues Verfahren zur Analyse einer Mischung der

[1]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **6**, 454 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, 1, 2169 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **5**, 407 (1866). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **2**, 225 (1863).

Hydrochloride von Cocain und Novocain beschreiben J. A. Labat und E. Kergonou[1]). Zur Trennung der beiden Basen fällt man das Cocain mit Natriumboratlösung und identifiziert es durch Bestimmung des Schmelzpunktes (98° C) sowie durch andere bekannte Erkennungsreaktionen. Das Novocain wird mit Äther ausgeschüttelt und durch den Schmelzpunkt (152° C) und andere Reaktionen identifiziert.

Zur Bestimmung von Cocain allein kann man eine abgewogene Menge seines Chlorhydrats in 5 *ccm* destilliertem Wasser lösen, 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung zugeben, dann tropfenweise eine gesättigte Boraxlösung bis zur Rotfärbung zutropfen und schließlich eine Anzahl Tropfen Natronlauge zufügen, deren Menge von dem Volumen der mit Borax versetzten Menge abhängt. Man läßt 1 Stunde absitzen, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, trocknet und wägt. Die Menge der erforderlichen Natronlauge ermittelt man, indem man 10 *ccm* gesättigter Boraxlösung mit 5 *ccm* Glycerin und 4 Tropfen Phenolphthalein versetzt und ermittelt, wieviel Tropfen Natronlauge bis zum Umschlag nach Rot erforderlich sind (b). Hat man zu der Cocainlösung a Tropfen Boraxlösung verbraucht, so setzt man nun noch a . b/10 Tropfen Natronlauge zu.

Über die Einwirkung von Kalomel auf Alkaloidsalze und ihren Wert für die toxikologische Untersuchung berichtet J. J. L. Zwikker[2]). Bei der Einwirkung von Kalomel auf Cocain- und Pilocarpin findet keine eigentliche Reduktion, sondern eine beschleunigte Zersetzung nach der Gleichung $Hg_2Cl_2 \longrightarrow Hg + HgCl_2$ statt, wobei das Mercurichlorid von dem salzsauren Alkaloidkomplex gebunden wird. Diese Komplexe sind nur in sehr konzentrierter Lösung beständig; deshalb tritt die Reaktion nur beim Mischen mit wenig Flüssigkeit und durch die Alkaloide ein, deren salzsaure Salze in Wasser oder Alkohol erheblich löslich sind. Die Reaktion ist infolgedessen unspezifisch und nur als Probe auf Löslichkeit des betreffenden Alkaloidhydrochlorides anzusehen.

V. Arreguine und F. Amadeo[3]) geben einen Beitrag über den Gebrauch von Bleitetrachlorid als Reagens für Alkaloide und über die mikroskopische Charakterisierung des Cocains und Strychnins bekannt. Alkaloide geben mit einer Lösung von Bleitetrachlorid in konz. Salzsäure charakteristische, krystallinische Niederschläge. Mit Cocain entstehen unter dem Mikroskop sichtbare große Krystallaggregate. Strychnin bildet kleinere Krystallhaufen. Die Verdünnungsgrenze liegt für Cocain bei 1:1600, bei Strychnin 1:3200. E. Schubert.

---

[1]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **71**, 120 (1933). — [2]) Pharm. Weekbl. **71**, 22 (1934). — [3]) Ann. Chim. anal. appl. **12**, 165 (1930).

# Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallen. I.

Von

**D. Balarew.**

[Eingegangen am 25. Januar 1935.]

## Warum sich aus dem Bariumsulfat-Niederschlag das Bariumchlorid so schwer auswaschen läßt.

Bearbeitet mit Mara Wrbanowa.

Bis jetzt nimmt man an[1]), daß sich $BaCl_2$ deshalb aus dem Niederschlag von $BaSO_4$ schwer auswaschen läßt, weil eine Adsorption dieses Salzes auf der äußeren Oberfläche der gefällten $BaSO_4$-Teilchen stattfindet. Wenn das so wäre, so müßte beim Übergießen eines fertigen Sulfatniederschlags mit $BaCl_2$-Lösung auch eine Adsorption von Chlorid auf den $BaSO_4$-Teilchen erfolgen und das Auswaschen auch schwer durchzuführen sein.

Es wurden 4 $BaSO_4$-Präparate dargestellt durch Eintropfen einer 0,5 m-$BaCl_2$-Lösung unter Umrühren in eine 0,5 m-Lösung von $Li_2SO_4$, bezw. $Na_2SO_4$, $K_2SO_4$ und $Cs_2SO_4$. Die mit entsprechenden Alkalisulfaten so dargestellten verunreinigten Präparate wurden auf einem Membranfilter mit heißem Wasser vollkommen ausgewaschen. Teile dieser Präparate wurden mit 50 *ccm* 0,5 m-$BaCl_2$-Lösung begossen, 50 Minuten oder 24 Stunden lang stehen gelassen und dann wurde bestimmt, nach wievielmaligem Auswaschen auf einem quantitativen Papierfilter das Auswaschwasser frei von $Cl'$ ist.

Die Versuche haben gezeigt, daß bei allen von uns untersuchten Präparaten der Niederschlag schon nach 2—3maligem Auswaschen praktisch vollkommen ausgewaschen war[2]).

Die Tatsache, daß ein aus einer HCl-Lösung in der Hitze ausgefällter $BaSO_4$-Niederschlag erst nach 10—15maligem Auswaschen mit heißem Wasser ein $Cl'$-freies Waschwasser gibt, zeigt, daß in diesem Falle schwer entfernbar nicht das an der äußeren Oberfläche adsorbierte Bariumchlorid ist, sondern das, welches sich im Innern befindet. Nach 2—3maligem Auswaschen muß das außen adsorbierte Bariumchlorid in

[1]) Zum Beispiel Wilhelm Ostwald, Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie, 6. Aufl. (1917). — [2]) Siehe auch die Angaben ähnlicher älterer Versuche von G. A. Hulett und L. H. Duschak, Ztschrft. f. anorg. Chem. **40**, 196 (1904); vergl. diese Ztschrft. **48**, 478 (1909).

der Fällung praktisch vollkommen entfernt sein, um so mehr, als der Niederschlag aus großen Prismen besteht. Es diffundieren aber aus dem Innern neue Mengen Bariumchlorid heraus, die den Auswaschprozeß allgemein verzögern.

Durch Diffusion kann aber nicht alles im Innern eingeschlossene Bariumchlorid herausgezogen werden. Einige meiner Versuche haben gezeigt, daß auch nach 9 Jahre langem Auswaschen durch Dekantieren ein mit $BaCl_2$ verunreinigtes $BaSO_4$-Präparat noch Spuren von $Cl'$ enthält[1]). Die Unmöglichkeit des vollkommenen Auswaschens in diesem Falle kommt einerseits davon, daß der Weg, durch den die Capillaren der Masse in Verbindung miteinander stehen, zickzackförmig ist[2]), andererseits davon, daß bei Verminderung der Verunreinigung des Niederschlags unter eine bestimmte Grenze letzterer peptisiert in Kolloidkryställchen, die zusammen mit dem Wasser im Auswaschprozeß entfernt werden.

Bei einem gewöhnlichen analytisch-chemischen Auswaschen findet übrigens nur die Entfernung des in den äußeren Teilen der Verwachsungskonglomerate eingeschlossenen Bariumchlorids statt.

## Das Einschließen von $SrSO_4$ in dem $BaSO_4$-Niederschlag.

Bearbeitet mit Mara Wrbanowa.

Noch R. Fresenius[3]) hat gezeigt, daß das Bariumsulfat beim Ausfallen aus einer Lösung bedeutende Mengen von Calcium- oder Strontiumsulfat einschließt, und man kann deshalb das Barium nicht als Sulfat von Calcium, bezw. Strontium bei entsprechenden Verdünnungen abtrennen.

Die Untersuchungen von Anna Koluschewa und Paula Sawrugowa[4]) in meinem Institut haben gezeigt, daß das Einschließen von Calcium vorwiegend auf einer inneren Adsorption von Calciumsulfat auf den inneren Oberflächen der $BaSO_4$-Elementarkryställchen beruht. Es war von Interesse, ob sich in ähnlicher Weise auch das Strontium von Bariumsulfat mitreißen läßt.

Zu drei $SrCl_2$-Lösungen von verschiedenen Konzentrationen wurden bei ununterbrochenem Umrühren aus zwei Büretten gleichzeitig, gleich schnell, tropfenweise Lösungen mit äquivalenten Konzentrationen von Schwefelsäure und Bariumchlorid zugefügt, wobei die Lösung immer etwas mehr mit $Ba^{\cdot\cdot}$ angereichert wurde. Die Niederschläge wurden auf Membranfilter abfiltriert und ausgewaschen. Ein Teil dieser Niederschläge wurde analysiert, ein anderer bei 450° 24 Stunden lang erhitzt und die Hauptmenge des innerlich adsorbierten Wassers bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. I (S. 163) angegeben und in Abb. 8 (S. 163) graphisch dargestellt.

---

[1]) D. Balarew, Ztschrft. f. physik. Chem. B **28**, 78 (1935). — [2]) D. Balarew, Ztschrft. f. Krystallographie A **89**, 268 (1934). — [3]) Diese Ztschrft. **29**, 156 (1890); **30**, 457 (1891). — [4]) Kolloid-Ztschrft. **60**, 134 (1932).

Tabelle I.

| | 500 *ccm* von der äußeren Flüssigkeit enthalten $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in *g* | Der Niederschlag enthält, bezogen auf reines Bariumsulfat, in % $SrSO_4$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 1,5 | 7,96 | 2,5 |
| 2 | 23 | 22,03 | 2,7 |
| 3 | 70 | 37,13 | 3,1 |

Falls das Strontiumsulfat typisch innerlich eingeschlossen wäre, müßte ungefähr ein solches Verhältnis zwischen der Menge des innerlich adsorbierten Salzes und des innerlich adsorbierten Wassers existieren, wie Koluschewa und Sawrugowa zwischen den durch innere Adsorption eingeschlossenen Salzen $K_2SO_4$, $Na_2SO_4$, $CaSO_4$, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ einerseits und Wasser andererseits festgestellt haben, nämlich von der Ordnung 2:1, 1:1, 1:2. Die in Tab. I und Abb. 8 angegebenen, bezw. dargestellten Ergebnisse zeigen, daß in dem von uns neu untersuchten Falle das in Frage kommende Verhältnis bis zu 12:1 ansteigt. Wir haben somit eine gemischte Verunreinigung, nämlich eine Verunreinigung infolge der Bildung von Mischkrystallen und eine solche durch eine innere Adsorption. Die Elementarkryställchen der ausgefällten Verwachsungskonglomerate[1]) sind vielleicht in ihrem größten und inneren Teil aus reinem $BaSO_4$ gebaut, während die äußeren Teile derselben aus $BaSO_4$ und $SrSO_4$ bestehen. Die Adsorptionsschichten zwischen den Elementarkryställchen enthalten wahrscheinlich hydratisiertes $Sr^{\cdot\cdot}$ und $SO_4''$, bezw. $SrSO_4$.

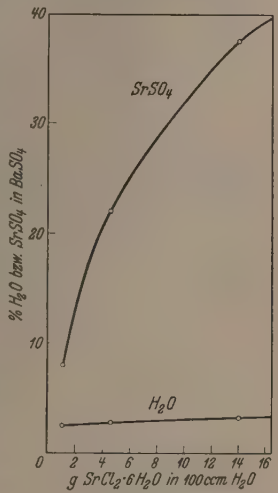


Abb. 8.

Die neuesten Untersuchungen von W. Grahmann[2]) haben gezeigt, daß aus einer Schmelze von $BaSO_4$ und $SrSO_4$ Mischkrystalle erstarren.

### Analytische Angaben, die über den Bau eines Realkrystallsystems Aufklärung geben könnten.

Wenn man einen mit einer nicht allzu großen Menge Strontiumsulfat verunreinigten $BaSO_4$-Niederschlag mit Natriumcarbonat schmelzt und das Bariumcarbonat nach der gewöhnlichen Methode auswäscht, so beobachtet man, daß beim Auflösen des Bariumcarbonats in Salzsäure

[1]) D. Balarew, diese Ztschrft. **96**, 81 (1934). — [2]) Neues Jahrbuch der Mineralogie S. 6 (1930).

wieder Bariumsulfat ausfällt. Es schließt also das erstarrte Bariumcarbonat gewisse Mengen von $SO_4''$ ein. Diese Mengen kann man nicht entfernen, auch wenn man die $BaCO_3$-Masse mehrmals mit kaltem Wasser übergießt und die Suspension einige Tage lang stehen läßt. Bei der Veränderung des Verhältnisses zwischen Bariumsulfat und Natriumcarbonat bei der Schmelze verändert sich die Menge des in diesem Falle eingeschlossenen $SO_4''$ nicht bedeutend, wie das aus den Ergebnissen der Tab. II ersichtlich ist.

Tabelle II.

| $BaSO_4$ g | $Na_2CO_3$ g | $BaSO_4$ entstanden aus dem eingeschlossenen $SO_4''$ g |
|---|---|---|
| 0,4 | 2 | 0,0015 |
| 0,3 | 9 | 0,0021 |
| 0,2 | 2 | 0,0032 |

Die drei Versuche sind mit dem Präparat 1 der Tabelle I ausgeführt.

Das Einschließen von $SO_4''$ in den $BaCO_3$-Niederschlag bei Anwesenheit von Strontium (in kleineren Mengen auch von Calcium) steht im Zusammenhang entweder mit der Adsorption von Strontiumsulfat an den inneren Oberflächen des aus der Schmelze erstarrten Bariumcarbonats (wahrscheinlich nicht aus reinem $BaCO_3$, sondern Mischkrystallen von $BaCO_3$ und $SrCO_3$[1]), wie das schematisch in Abb. 9 dargestellt ist) oder mit der Ansammlung von $SrSO_4$ vorwiegend in den festen Bindungen oder ist auf beide Ursachen gemeinsam zurückzuführen.

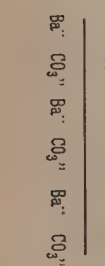


Abb. 9.

Man beobachtet dabei, daß bei dem Auflösen, bezw. Auswaschen der erstarrten Masse mit Wasser von derselben ziemlich große Stückchen unzerstört zurückbleiben. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in diesen Stücken wegen der Wasserundurchlässigkeit ihrer Schale, bezw. der Undurchlässigkeit der letzteren für die wäßrige Lösung auch Teile von ursprünglich noch $Na_2SO_4$ enthaltender Masse zurückbleiben.

Falls das Bariumsulfat reicher an $SrSO_4$ ist, entsteht die beobachtete Anomalie beim Auflösen der erstarrten, Strontium enthaltenden Carbonat-Sulfat-Masse in Wasser nicht.

### Die Unhomogenität eines aus wäßriger Lösung abgeschiedenen Niederschlags.

Bearbeitet mit N. Kolarow.

An anderer Stelle habe ich gezeigt[2]), daß bei der gewöhnlichen, in

[1]) J. M. Cork und S. L. Gerhard, Americ. Mineralogist **16**, 71 (1931). — [2]) D. Balarew, Kolloid-Ztschrft. **64**, 91 (1933).

der analytischen Praxis angewendeten Weise des Ausfällens immer mehr oder weniger unhomogen verunreinigte Massen entstehen werden, z. B. enthält ein bei Anwesenheit von Kaliumchlorid ausgefällter $BaSO_4$-Niederschlag Teilchen, die mit $K_2SO_4.H_2O$, und Teilchen, die mit $BaCl_2.H_2O$ verunreinigt sind. Nach meiner Theorie des Baues eines Krystallniederschlags müssen auch in dem Falle, wo die Verunreinigung vorwiegend durch eigene Ionen stattfindet und wo das Niederfallen wegen der kleineren spontanen und kleineren linearen Krystallisationsgeschwindigkeit sehr langsam vor sich geht, also bei den möglichst günstigen Bedingungen eines Ausfällens von homogen gebauten Krystallen, nicht alle einzelnen Krystalle für sich und nicht lauter untereinander gleich gebaute Krystalle entstehen, da sich bei dem Prozeß des Ausfällens auch in diesem Falle die Bedingungen — hauptsächlich die Konzentration der Ionen — ändern. Und in der Tat haben wir einen Fall solcher Unhomogenität beobachtet.

Vor 3 Jahren habe ich durch langsames Hinzufügen äquivalenter Mengen von Strontiumchlorid- und Schwefelsäure-Lösungen in einem genügend großen Volumen von Wasser Strontiumsulfat ausgefällt. Der Niederschlag bestand damals nur aus anisotropen rhombischen Krystallen mit Dimensionen zwischen 14 und 70 $\mu$, die kein $Cl'$ enthielten und keine saure Reaktion (auch nicht in zerriebenem Zustande) gegen Lackmus hatten. Das Präparat war also vorwiegend von eigenen Ionen, bezw. Molekülen durch eine innere Adsorption verunreinigt. Jetzt haben wir wieder durch polarisiertes Licht den Zustand der Krystalle, wie auch deren Veränderung und die Verminderung des Gewichts des Präparats beim Erhitzen untersucht, bezw. bestimmt.

Es hat sich gezeigt, daß beim Stehenlassen nur manche Krystalle (10%) ihre Anisotropie vollkommen behalten haben. Die größere Anzahl derselben (90%) ist in ihrem Innern in den isotropen Zustand übergegangen, indem der größte Teil der Krystalle anisotrop ist. Beim Erhitzen vermindert das Präparat sein Gewicht, hauptsächlich wegen des Wasserverlustes und die Krystalle gehen im allgemeinen in den isotropen Zustand über. So gehen nach 24 Stunden Erhitzen bei 800° 10% der Krystalle vollkommen in isotrope über, 86% haben noch anisotrope sehr dünne Oberflächenteile, während noch etwa 4% geblieben sind, die sich in ihrer ganzen Masse anisotrop verhielten[1]). Der Gewichts- bezw. Wasserverlust bei verschiedenen Temperaturen ist in der Tab. III (S. 169) angegeben.

Diese unsere Beobachtungen zeigen, daß auch die aus einer wäßrigen Lösung im Laboratorium in der Kälte dargestellten anisotropen Krystalle mit der Zeit altern, daß der Prozeß des Alterns für die in verschiedenen

[1]) D. Balarew, Ztschrft. f. Krystallographie A 89, 279 (1934).

Richtungen vom Zentrum gleich entfernten Teile des Krystalls gleichartig vor sich geht — wir beobachten hierbei im allgemeinen eine Symmetrie beim Alterungsprozeß jedes einzelnen Krystalls — und daß auch bei den günstigsten Bedingungen für die Ausfällung von homogen mosaikartig gebauten anisotropen Krystallen im Laboratorium bei gewöhnlicher Temperatur in der Tat Krystalle ausfallen, die nicht zueinander gleich gebaut sind — der Niederschlag ist streng genommen auch nicht homogen.

Diese unsere Feststellungen zeigen in Ergänzung von mir schon früher[1]) vorgebrachter Gründe, welchen großen Schwierigkeiten unsere Versuche in der analytischen Praxis, homogen gebaute Verwachsungskonglomerate darzustellen, begegnen.

Hier muß ich eine frühere zwangsweise angenommene Vermutung berichtigen.

Um die nur bei manchen verunreinigten $BaSO_4$-Präparaten beim Begießen mit $H_2SO_4$ beobachtete $SO_2$-Entwicklung und die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung der verunreinigten $NH_4Cl$- und $BaSO_4$-Krystallsysteme zu erklären, habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß in diesen Systemen vollkommen deformierte Ionen entstanden sein müßten. Da diese Vermutung im Widerspruch mit in der Atomphysik und der Elektrochemie sicher festgestellten Tatsachen stand und wenig wahrscheinlich war, habe ich kein genaueres Bild der Vorstellung der Erscheinung gegeben.

Jetzt haben wir 16 verschiedene, durch Alkalisulfate und $BaCl_2$ verunreinigte $BaSO_4$-Niederschläge dargestellt; dabei hat sich erwiesen, daß keines dieser Präparate beim Auflösen in Schwefelsäure Schwefeldioxyd entwickelte. Die Ursache meiner früheren Beobachtungen bleibt ungeklärt. Außerdem haben unsere neuen Untersuchungen, die demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden, gezeigt, daß für die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung eines Krystallsystems in der Tat das Wasser eine entscheidende Rolle spielt. So besitzt z. B. beim Ausfällen einer $(NH_4)_2SO_4$-Lösung mit einer $BaCl_2$-Lösung der zerriebene Niederschlag gegen Lackmus saure Reaktion, während die Mutterlauge alkalisch ist. Es werden wahrscheinlich in diesem Falle $SO_4''$ und $H^{\cdot}$ innerlich eingeschlossen, und es bleibt in der Mutterlauge ein Überschuß von $OH'$, bezw. $NH_4OH$ übrig. Eine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung, bezw. eine Unhomogenität des Krystallsystems kommt in diesem Falle nicht vom Vorhandensein vollkommen deformierter Ionen, sondern vom innerlichen Einschließen der entsprechenden Produkte der Hydrolyse eines der aufgelösten Salze.

---

[1]) D. Balarew, Kolloid-Ztschrft. **64**, 91 (1933).

## Das in einem Krystallniederschlag eingeschlossene Wasser.

Bearbeitet mit N. Kolarow.

Das in einem aus einer wäßrigen Lösung abgeschiedenen Krystallniederschlag eingeschlossene Wasser ist von besonders großer praktischer Bedeutung für die Gewichts- und Maßanalyse. Durch die Kenntnis der Natur und des Verhaltens dieses Wassers können wir einige der allgemeinen Gründe für die Bedingungen der Verwendbarkeit der Krystallsysteme in der analytischen Chemie überhaupt gewinnen.

Nach meiner Theorie ist dieses eingeschlossene Wasser hauptsächlich das Wasser, das die innerlich adsorbierten fremden oder eignen Ionen, bezw. Moleküle hydratisiert. Bei einer größeren Unregelmäßigkeit bei der Verwachsung der Elementarkryställchen des Konglomerates entstehen größere Vakuolen, bezw. breitere Capillaren, in welchen das echt innerlich eingeschlossene, bezw. adsorbierte Wasser in rein capillares Wasser übergehen kann, in dem Sinne, daß in diesen Vakuolen, bezw. Capillaren weiter von der Oberfläche der Elementarkryställchen Wasser, bezw. wäßrige Lösung eingeschlossen sein kann, welches, bezw. welche vollkommen dasselbe Verhalten besitzt wie die freie Mutterlauge. Da die in der analytischen Praxis gebrauchten Niederschläge aus verdünnten oder konz. Lösungen verhältnismäßig schnell entstanden sind und darum Verwachsungskonglomerate nur aus unorientierten (bei Bildung von Skeletten und amorphen Massen) oder nur teilweise zueinander orientierten Elementarkryställchen (bei Bildung von Makrokrystallen) vorstellen, könnten diese Niederschläge die beiden Grenzarten eingeschlossenen Wassers enthalten.

In einer meiner früheren Arbeiten[1]) habe ich das Verhältnis des innerlich eingeschlossenen Wassers verfolgt. Die Ergebnisse dieser bereits veröffentlichten Untersuchungen und einer neuen, noch nicht veröffentlichten, die den Analytiker interessieren werden, sind folgende:

1. Alle aus einer wäßrigen Lösung im Laboratorium abgeschiedenen Krystallsysteme — Makrokrystalle, Skelette, amorphe Massen — besitzen im allgemeinen eine Gel-Struktur. Unter anderem können alle diese Systeme wie die typischen Gele, die Zeolithe, das Halbhydrat in Stuckgips usw. Wasser enthalten, dessen einer Teil in bivariantem Gleichgewicht mit dem Wasser der Luft steht[1]).

2. Alle frisch abgeschiedenen Krystalle stellen weit vom Gleichgewicht entfernte Systeme vor und darum altern sie beim Stehenlassen — langsamer in der Mutterlauge und an der Luft, schneller bei hoher Temperatur. Mit Fortschreiten des Prozesses des Alterns vermindert sich die Menge des bivariant gebundenen Wassers — das Präparat vermindert dabei seine innere Hygroskopizität[2]).

[1]) D. Balarew, Ztschrft. f. Krystallographie A 89, 268 (1934). — [2]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. 34, 441 (1932).

3. Die letzte wägbare Menge Wasser geht sehr schwer aus einem Niederschlag heraus, da dieses Entweichen mit der vollkommenen Zerstörung der feinen Gelcapillaren des Verwachsungskonglomerats und mit der vollkommenen Rekrystallisierung des Niederschlags verbunden ist. Je ärmer an Wasser ein Niederschlag ist, desto langsamer (falls das System weiter von der Schmelztemperatur liegt) rekrystallisiert er[1]).

Einen Begriff von dem Wassergehalt, von dem Altern, bezw. der Rekrystallisation beim Stehenlassen und beim Erhitzen und von dem Gewichtsverlust beim Erhitzen mancher Krystallniederschläge geben uns beispielsweise unsere folgenden Ergebnisse.

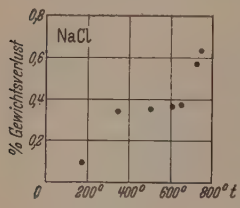


Abb. 10.

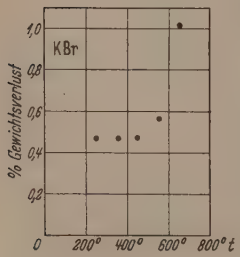


Abb. 11.

Falls die Teilchen eines in der Kälte aus einer KCl-haltigen Lösung ausgefällten $BaSO_4$-Präparats nur anisotrope Prismen vorstellen, enthalten sie nur 0,02% bivariant gebundenes Wasser; falls die Teilchen desselben Präparats nur aus Skeletten bestehen, enthalten sie solches Wasser bis 0,17%; die völlig amorphe Masse von $BaSO_4$, verunreinigt durch $KMnO_4$, $K_2SO_4$ und $H_2O$, enthält bis 8% bivariant gebundenes Wasser. In diesen drei Fällen bezieht sich der Wassergehalt auf ein Gleichgewicht an der Luft mit mittlerer Feuchtigkeit.

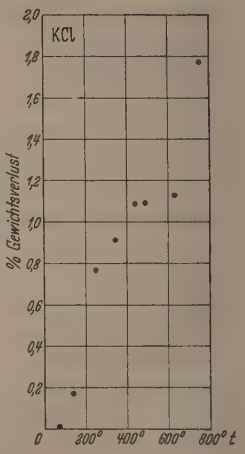


Abb. 12.

Alle soeben erwähnten Präparate vermindern die Menge des bivariant gebundenen Wassers im Lauf von 10—15 Minuten bei 100° nur um etwa 30%.

Frisch dargestellte Krystalle von „reinem" NaCl, KCl, KBr, $K_2SO_4$, $SrSO_4$ und von dem durch $K_2SO_4$ verunreinigten $BaSO_4$ wurden eine bestimmte Zeit lang bei bestimmter Temperatur erhitzt; der Gewichtsverlust dabei wurde bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in den Tab. III und IV (S. 169) angegeben, und auf den Abb. 10 bis 14 (S. 168/169) und Abb. 16 (S. 170) graphisch dargestellt.

[1]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **33**, 279 (1931).

Tabelle III.

| 10 — 14 Stunden lang an der Luft erhitzt | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| NaCl an der Luft bei 25° | | KCl an der Luft bei 25° | | KBr an der Luft bei 100° | | $K_2SO_4$ an der Luft bei 54° | | $SrSO_4$ an der Luft bei 80° | | $SrSO_4$ 3 Jahre alt | |
| t °C | Gewichtsverlust % | t °C | Gewichtsverlust % | t °C | Gewichtsverlust % | t °C | Gewichtsverlust % | t °C | Gewichtsverlust % | t °C | Gewichtsverlust % |
| 175 | 0,1 | 75 | 0,01 | 250 | 0,47 | 164 | 0,02 | 162 | 0,04 | 100 | 0,02 |
| 348 | 0,34 | 140 | 0,17 | 360 | 0,47 | 328 | 0,13 | 315 | 0,25 | 250 | 0,05 |
| 503 | 0,35 | 250 | 0,74 | 450 | 0,47 | 442 | 0,13 | 500 | 0,53 | 465 | 0,14 |
| 614 | 0,36 | 350 | 0,91 | 555 | 0,55 | 642 | 0,13 | 630 | 1,13 | 800 | 0,58 |
| 651 | 0,38 | 440 | 1,08 | 555 | 0,56 | 725 | 0,13 | 760 | 1,33 | | |
| 727 | 0,57 | 490 | 1,09 | 652 | 1,15 | 926 | 0,17 | 860 | 1,46 | | |
| 755 | 0,62 | 630 | 1,13 | | | | | 1000 | 1,5 | | |
| | | 740 | 2,02 | | | | | 1200 | 1,54 | | |

Tabelle IV.

| $BaSO_4$ an der Luft bei 100° | | |
|---|---|---|
| t °C | Dauer des Erhitzens Tage | Gewichtsverlust % |
| 350 | 3 | 2,1 |
| 455 | 5 | 2,1 |
| 585 | 10 | 2,66 |
| 705 | 15 | 4,07 |
| 810 | 3 | 4,15 |
| 1000 | 91 | 8,0 |
| 1185 | 15 | 10,0 |

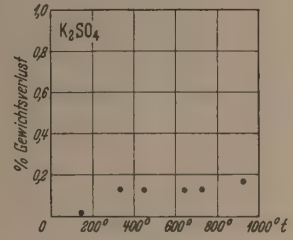


Abb. 13.

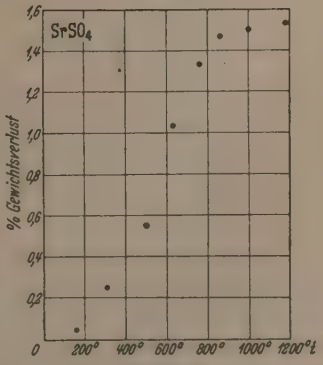


Abb. 14.

An Beispielen erklärt, ist der Sinn unserer zuletzt mitgeteilten Ergebnisse folgender:

Man schreibt in allen Lehrbüchern der analytischen Chemie vor, daß der $SrSO_4$-Niederschlag bis zur schwachen Glut erhitzt werden muß. Nach unseren Ergebnissen aber enthält das Strontiumsulfat nach 24stündigem Erhitzen bis zur schwachen Glut (500°) noch 0,5% Wasser und vermindert das Gewicht der Masse ununterbrochen bis 1200°. Wie kann man in dem Falle bei schwacher Glut ein konstantes Gewicht

bei verhältnismäßig kurz andauerndem Erhitzen erhalten, und was wird dasselbe bedeuten? Nur eine Sache des Zufalls!

Man schreibt vor, daß das Kaliumchlorid zuerst bei 120°, dann in zugedecktem Tiegel vorsichtig und endlich mit direkter Flamme einige Minuten lang erhitzt werden soll. Nach unseren Ergebnissen aber kann man nicht sagen, wo in dem Falle das Salz (wie auch die Salze NaCl, KBr, $K_2SO_4$) vollkommen wasserfrei geworden ist. Beim kleinsten Gewichtsverlust (bei 490°) kann das Salz noch immer Wasser enthalten. Bei höherer Temperatur fängt die meßbare Flüchtigkeit des Salzes an!

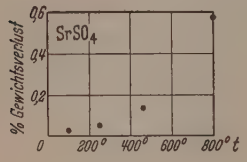


Abb. 15.

Man empfiehlt, daß das bei Anwesenheit von Alkali-Ionen nach der Methode von E. Hintz und H. Weber[1]) ausgefällte Bariumsulfat, welcher Niederschlag zweifellos große Mengen von Alkalisulfaten einschließen wird, auch bei schwacher Glut erhitzt werden soll wie der beim Fehlen von Alkalisalzen erhaltene Niederschlag. Unsere Ergebnisse zeigen aber, daß ein durch $K_2SO_4$ verunreinigtes $BaSO_4$ sogar nach wochenlangem Erhitzen bis auf 1000° noch einen großen Gewichtsverlust (etwa 2%) zeigt!

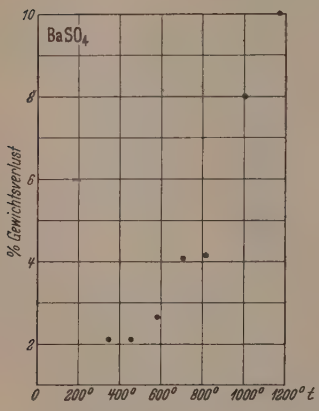


Abb. 16.

Diese drei Beispiele zeigen, wie unsicher uns die in Frage kommenden quantitativen Methoden gegeben sind und wie unvollkommen überhaupt die bisherige Methodik der Bearbeitung einer gravimetrisch-analytischen Methode ist, speziell in bezug auf Bedingungen zur Entwässerung des Niederschlags.

4. Durch Zerreiben oder Zerreiben und Stehenlassen kann der Wasserverlust des Pulvers bis zu einigen Hundertsteln eines Prozents vermindert werden.

Beim Zerreiben findet sowohl ein Zerreißen der Aggregationen als auch ein Zerbrechen der Elementarkryställchen des Verwachsungskonglomerates statt. Ein frisch zerriebenes Krystallpulver altert beim Stehenlassen besonders an feuchter Luft verhältnismäßig schnell, indem der Alterungsprozeß in einer Regenerierung[2]) der verletzten Elementar-

[1]) Diese Ztschrft. **45**, 31 (1906). — [2]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **37**, 192 (1933).

kryställchen besteht. Da einerseits das innerlich eingeschlossene Wasser eine der Verunreinigungen des Verwachsungskonglomerates eine Notwendigkeit zur Bildung und überhaupt zur Existenz des Makrokrystalls ist[1]) und da andererseits das thermodynamische Gleichgewicht im Krystallzustand im allgemeinen bei seiner kolloiddispersen Struktur vorliegt[2]), müßte man erwarten, daß beim Altern eines genügend lang, bezw. genügend fein zerriebenen Krystallpulvers ideal gebaute Einzelkrystalle frei von innerlich eingeschlossenem Wasser entstehen.

Wir haben dieselben NaCl-, KCl-, KBr-, $K_2SO_4$-Krystalle, deren Gewichts-, bezw. Wasserverluste wir beim Erhitzen der frischen und ganzen Krystalle bestimmt haben (Tabelle III, S. 169), in einem Achatmörser eine bestimmte Zeit zerrieben und dann untersucht, wie sich sofort und 8 Monate nach dem Zerreiben der Gewichts-, bezw. Wasserverlust beim Erhitzen verändert. Im Laufe der 8 Monate waren die Krystallpulver in Wägegläschen bei einer gewöhnlich schwankenden Zimmertemperatur aufbewahrt. Die Ergebnisse dieser unserer Untersuchungen sind in der Tab. V angegeben.

Tabelle V.

| | Dauer des Zerreibens in Stunden | Gewichtverlust in % bei 550° (18 Stdn.) gleich | 8 Monate nach dem Zerreiben |
|---|---|---|---|
| NaCl | 0 | 0,35 | |
| | 1/12 | 0,1 | 0,08 |
| | 1/2 | 0,08 | 0,07 |
| | 5 | 0,05 | 0,06 |
| KCl | 0 | 1,1 | |
| | 1/12 | 0,2 | 0,1 |
| | 1/2 | 0,17 | 0,08 |
| | 5 | 0,14 | 0,03 |
| KBr | 0 | 0,57 | |
| | 1/12 | 0,18 | 0,47 |
| | 1/12 | 0,06 | 0,48 |
| | 5 | 0,04 | 0,29 |
| $K_2SO_4$ | 1/12 | 0,2 | 0,07 |
| | 1/2 | 0,14 | 0,02 |
| | 2 | 0,08 | 0,02 |

Man ersieht, daß man beim Zerreiben, bezw. Zerreiben und längeren Stehenlassen an der Luft im allgemeinen Pulversysteme erhält, die im Vergleich mit dem der Unzerriebenen fast keinen Gewichtsverlust beim Erhitzen zeigen können.

[1]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **33**, 279 (1931). – [2]) D. Balarew, Ztschrft. f. physik. Chem. A **171**, 466 (1935).

Die in der Tab. III (S. 169) und Abb. 14 (S. 169) und 15 (S. 170) für altes $SrSO_4$ angegebenen Wasserverluste beim Erhitzen zeigen, daß beim Stehenlassen auch in diesem Fall eine bedeutende Veränderung der Menge des innerlich eingeschlossenen Wassers stattfindet, was in der Tat zu erwarten ist, wenn man in Betracht zieht, daß beim Stehenlassen eine Rekrystallisation in dem Innern des Makrokrystalls stattfindet.

5. Ein von neuem dargestelltes krystallwasserhaltiges Salzsystem muß auch innerlich eingeschlossenes Wasser enthalten. Es war von Interesse, ob das Verhalten dieses Wassers identisch mit dem Verhalten z. B. des im NaCl innerlich eingeschlossenen Wassers ist.

Es wurde mit einem alten $BaCl_2 . 2\,H_2O$-Präparat gearbeitet, das vor 12 Jahren dargestellt und in einer nur mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche bei schwankender Zimmertemperatur aufbewahrt worden war, und mit einem frischen Präparat, das aus einer warmen gesättigten Lösung desselben Salzes durch Erkalten abgeschieden wurde.

Da beim Zerreiben sich das Dihydrat teilweise entwässern kann[1]), wurde nach jedem Zerreiben oder eine bestimmte Zeit nach dem Zerreiben das Pulver über konz. Schwefelsäure mit 3 *mm* höherer Wasserdampfspannung als derjenigen der Entwässerung des Dihydrates bei der Temperatur des Thermostaten bis zum konstanten Gewicht stehen gelassen und dann der Wasserverlust des Pulvers durch Erhitzen und Wägen bestimmt. Die Ergebnisse dieser unserer Untersuchungen sind in Tab. VI (S. 173) angeführt. Diese an einem für Analytiker wichtigen Beispiel erklärten Ergebnisse zeigen, daß auch die frisch dargestellte, K- und Ca-oxalatfreie Oxalsäure als krystallwasserhaltiges System durch innerlich eingeschlossenes Wasser ebenso verunreinigt sein muß, wie die Krystalle frisch dargestellten Dihydrates-$BaCl_2 . 2\,H_2O$ (siehe Tab. VI, S. 173); daß die frisch dargestellten Krystalle von Oxalsäure beim Stehenlassen altern müssen und sich dadurch deren Reinheit verändert, wie das bei dem frisch dargestellten krystallwasserhaltigen Bariumchlorid ($BaCl_2 . 2\,H_2O$) der Fall ist und daß beim Zerreiben, bezw. Zerreiben und Stehenlassen einerseits der Prozeß der Verminderung des innerlich eingeschlossenen Wassers in den Oxalsäurekrystallen beschleunigt wird, andererseits sich die Endstufe dieser Veränderung bis Null nähern kann, wie das beim $BaCl_2 . 2\,H_2O$ stattfindet. Ob aber dabei krystallwasserhaltige oder krystallwasserfreie Krystalle von Oxalsäure praktisch frei von innerlich eingeschlossenem Wasser entstehen werden, kann man ohne spezielle Versuche, bezw. Untersuchungen nicht voraussagen.

Es ist also klar, daß wir aus einer wäßrigen Lösung keine Salzkrystalle frisch direkt in stöchiometrischer Zusammensetzung in bezug auf ihren Wassergehalt erhalten können

[1]) D. Balarew, Ztschrft. f. physik. Chem. A **171**, 466 (1935).

und daß alle Methoden der analytischen Chemie, die direkt aus einer wäßrigen Lösung abgeschiedene Krystallsysteme ausnutzen (welche Methoden in der Tat ziemlich zahlreich sind), entweder Kompensationsmethoden, also unsicher, oder fehlerhaft sind.

Tabelle VI.

| Theoretischer Wassergehalt im $BaCl_2.2H_2O$ = 17,2 % | | |
|---|---|---|
| Präparat | Wassergehalt in % | weiter eingeschlossenes Wasser in % |
| Alt, unzerrieben . . . . . | 17,2 | 0 |
| Alt, 15 Min. zerrieben . . . . . | 17,2 | 0 |
| Frisch (48 Stdn. nach seiner Darstellung), unzerrieben . . | 17,3 | 0,1 |
| Frisch, 15 Min. zerrieben . . . | 17,2 | 0 |
| Frisch, 30 Min. zerrieben . . . | 17,2 | 0 |
| Frisch, 5 Stdn. zerrieben . . . | 17,2 | 0 |

Unsere in dieser Arbeit aufgestellten Ergebnisse zeigen weiter, daß man nicht an die seitens einiger Fabriken angezeigte Reinheit mancher aus wäßriger Lösung direkt abgeschiedener Präparate glauben kann, da das Präparat meßbar schnell altern kann. Die Frage der beständigen Reinheit eines solchen Präparates ist mit der Frage, wo der Gleichgewichtszustand des in Betracht kommenden Systems vorliegt und mit welcher Geschwindigkeit das System das Gleichgewicht erreicht, eng verbunden.

**Die Klassifikation der Arten der Verunreinigungen nach I. M. Kolthoff.**

Nachdem ich die Gründe meiner Theorie über die Verunreinigung der Krystallsalze mitgeteilt habe[1]), (von 1926 an bis 1932), hat I. M. Kolthoff[2]) einen Versuch zur Klassifikation der möglichen Arten von Verunreinigungen der Salzkrystalle gemacht. Über diese Klassifikation, die ganz verschieden von der in dieser Zeitschrift vor kurzem von mir veröffentlichten ist, und über die grundlegenden Behauptungen Kolthoffs möchte ich hier zwecks Aufklärung des Problems der Verunreinigung überhaupt kurz folgendes sagen:

1. Kolthoff unterscheidet zwei Hauptarten von Verunreinigungen: Mitfällen und Nachfällen. Es existieren dabei vier Arten von Mitfällen: wegen des Aufbaues des fremden Stoffes im Krystallgitter (Mischkrystallbildung), wegen des Einschließens des fremden Stoffes beim Entstehen

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **156**, 301 (1926); **167**, 237 (1927); diese Ztschrft. **72**, 303 (1927). — [2]) Journ. Physical Chem. **37**, 860 (1932).

der Krystallisationsfehler des Realkrystalls (Okklusion), wegen der Adsorption an der Oberfläche der Teilchen und endlich ganz selten wegen der Bildung von Doppelsalzen.

Diese Klassifikation hat in ihrer Begründung kein Prinzip:

da wir einerseits auch gemischte Verunreinigungen haben könnten, so stellt z. B. ein Mischkrystallsystem zweifellos ein Realkrystallsystem vor, und es muß auch Krystallisationsfehler besitzen. Ein solches System kann also seinerseits auch okkludieren. Es werden zweifellos sogar Fälle vorkommen, wo ein und dasselbe System sowohl durch Nachfällen als auch durch alle vier Arten von Mitfällen verunreinigt sein kann;

da andererseits diese Klassifikation nicht alle Möglichkeiten typischer Verunreinigungen erschöpft. So kann man z. B. die Bildung typischer Komplexsalze im Sinne der Kolthoffschen Klassifikation auch als Mitfällen auffassen analog der Bildung von Doppelsalzen;

da zweifellos die grundlegende Klassifikation der in der analytischen Praxis vorkommenden Verunreinigungen auf die Ausgangsüberlegung aufgebaut werden soll, daß bei der Bildung des Niederschlags nur eine der Komponenten als schwer löslich ausfallen kann. Falls wir zu diesem allereinfachsten Fall noch solche heranziehen, bei welchen zwei oder mehr Komponenten als schwerlöslich ausfallen könnten, wie das Kolthoff bei dem Nachfällen und der Doppelsalzbildung macht, so steigt die Anzahl der möglichen Arten der verunreinigten Systeme außerordentlich.

2. Die Unterscheidung von Adsorption und Okklusion als zwei grundlegend verschiedenen Arten von Verunreinigungen ist von den in meinen früheren Arbeiten aufgestellten Tatsachen aus falsch. Auch der am Anfang dieser Arbeit betrachtete Fall des schwierigen Auswaschens des Bariumchlorids aus dem Bariumsulfat zeigt, daß die innerlich adsorbierten (okkludierten) fremden Ionen in Verbindung und „partiellen Gleichgewichten" mit den außen adsorbierten (adsorbierten) stehen, und daß kein prinzipieller Unterschied zwischen den innerlich und den äußerlich adsorbierten Ionen, bezw. Molekülen existiert, besonders in dem Fall, wo die Verwachsungskonglomerate lockerer gebaut sind und auch viel rein capillar eingeschlossenes Wasser enthalten.

3. Die Behauptung von Kolthoff, daß ein Niederschlag, dessen Dimensionen nicht die kolloidalen überschreiten, nur durch (äußere) Adsorption verunreinigt werden kann, steht im Widerspruch mit den ganz wohl bekannten und allgemein angenommenen Tatsachen der dispersen Struktur und der Verunreinigung der typischen Sol-Teilchen.

4. Fehlerhaft ist die Auffassung Kolthoffs, daß die äußere Adsorption von keiner praktischen Bedeutung sei, falls der Niederschlag einen bestimmten makroskopischen Charakter besitzt. Die meisten in der analytischen Praxis benutzten Niederschläge stellen Skelette oder amorphe Massen dar, die zweifellos aus verwachsenen, zueinander unorientierten

kolloiddispersierten Elementarkryställchen oder überhaupt Elementarteilchen bestehen. Diese makroskopischen Niederschläge enthalten, wie wir gesehen haben, große Mengen von Wasser (bis zu 100 Mol.%), haben eine Gel-Schwamm-Struktur, können beim Auswaschen ihre Verunreinigungen peptisieren usw. und besitzen also ganz sicher überhaupt große Oberflächen. Für die Reinheit der meisten in der analytischen Praxis gebrauchten Niederschläge wird also die Adsorption von außerordentlich großer Bedeutung sein.

Nach meiner Theorie beruht, wie oben (S. 174) schon erwähnt wurde, die sogenannte Okklusion auf nichts anderem als auf zwischen enger verwachsenen Elementarbausteinen eingeschlossenen Adsorptionsschichten. Bei einem Einschließen von Adsorptionsschichten zwischen den weit voneinander entfernten Krystalloberflächen behalten diese Schichten vollkommen das Verhalten einer äußerlich adsorbierten Schicht (siehe S. 167). Falls aber diese Oberflächen sich einander nähern, findet eine ununterbrochene Veränderung in dem ganzen Verhalten der adsorbierten Schichten statt, sie gehen in innerlich adsorbierte Schichten, in okkludierte, über.

5. Daß die im Laboratorium dargestellten Krystallsysteme beim Stehenlassen altern, habe ich ausführlich untersucht und ganz klar festgestellt, wie oben schon erwähnt wurde. Der Versuch Kolthoffs, diese Behauptung weiter zu entwickeln, derart, daß beim Altern sich die Menge der eingeschlossenen fremden Stoffe vermindert, läßt sich nicht allgemein und streng anwenden. Wir kennen Minerale, die stark verunreinigt sind, trotzdem sie nach ihrer Entstehung so lange bestanden haben. Nach meiner Auffassung sind bestimmte Verunreinigungen eine Notwendigkeit zur Bildung und überhaupt für die Existenz eines Realkrystallsystems. Man kann also nicht behaupten, daß sich alle Verunreinigungen beim Stehenlassen immer mehr und mehr vermindern.

6. Nachdem Kolthoff schreibt, daß meine Arbeiten über die innere Adsorption interessante Tatsachen enthalten, und daß er über die Verunreinigungen durch Mitfällen in der Tat fast meine Auffassung annimmt, macht er gegen meine Theorie und meine Aufstellung folgende Einwendungen:

daß meine Auffassung und Aufstellung unklar sind — falls man nur von bisher allgemein angenommenen Theorien ausgeht und meine Arbeiten nicht eingehend durchstudiert hat, kann man wirklich so schreiben. Die Frage ist aber, ob meine Theorie innere Widersprüche und ob sie Widersprüche mit den Experimentaltatsachen enthält, die direkt meine Auffassung unterstützen;

daß ich nichts über die Abhängigkeit des thermodynamischen Potentials und die Art der mitgefällten Ionen erwähne — der Bau der Adsorptionsschichten polar gebauter Krystalloberflächen — starker

Elektrolyte und der Realkrystallsysteme überhaupt ist nach meinen Ergebnissen und meiner Theorie so kompliziert, wie ich das in letzter Zeit in zwei speziellen Arbeiten[1]) dargelegt habe, daß ich auch heute finde, daß die Anwendung des Begriffs des thermodynamischen Potentials in diesem Fall keinen Sinn hat;

daß die von mir festgestellten anderen Eigenschaften des innerlich adsorbierten Wassers in Widerspruch zu den bisherigen Versuchen überhaupt steht — nicht aber im Widerspruch zu den von mir ganz sicher experimentell festgestellten Tatsachen, wie das aus dem folgenden Abschnitt zu ersehen ist.

**Die innere Adsorption bei Anwesenheit von zwei adsorbierenden Ionen, bezw. Molekülen.**

Ich habe festgestellt, daß innerhalb gegebener Grenzen von Bedingungen (jedoch nicht bei allen), falls in einem Salzsystem ein Elektrolyt innerlich adsorbiert ist, ein anderer bestimmter Elektrolyt nicht adsorbiert wird, trotzdem bei Abwesenheit des ersteren der zweite auch adsorbiert werden kann. Diese meine Behauptung, bestätigt von O. Ruff[2]), kann von Analytikern in vielen Fällen ausgenützt werden. Deshalb gebe ich in den Tab. VII—IX (S. 177) manche der von mir bis jetzt festgestellten Fälle innerlichen Einschließens innerhalb gegebener Grenzen von Bedingungen in einem Niederschlag eines von zwei anwesenden adsorbierfähigen Ionen, bezw. Molekülen wieder. Dabei sind alle diese Ergebnisse nicht in der gewöhnlichen Weise des Ausfällens aus zwei wäßrigen Lösungen erhalten, sondern unter den Bedingungen zum Ausfällen möglichst homogen sich bildender Niederschläge, welche Bedingungen ich an anderer Stelle angegeben habe[3]).

Tabelle VII.

| Innerhalb gegebener Grenzen von Bedingungen schließt $BaSO_4$ ein: | schließt es nicht ein: | Innerhalb gegebener Grenzen von Bedingungen schließt $BaSO_4$ ein: | schließt es nicht ein: |
|---|---|---|---|
| $K_2SO_4$ | $Li_2SO_4$, $Na_2SO_4$[4]) | $CuSO_4$ | $MnSO_4$[6]) |
| $Li_2SO_4$ | $(NH_4)_2SO_4$ | $NiSO_4$ | $CoSO_4$ |
| $Na_2SO_4$ | $(NH_4)_2SO_4$ | $MnSO_4$ | $NiSO_4$ |
| $Ba(NO_3)_2$ | $BaCl_2$[4]) | $MgSO_4$ | $BeSO_4$ |
| $K_2SO_4$ | $KMnO_4$[5]) | $Al_2(SO_4)_3$ | $MgSO_4$ |
| $BaCl_2$ | $KMnO_4$ | $Al_2(SO_4)_3$ | $CuSO_4$ |
| $Ba(NO_3)_2$ | $KMnO_4$ | $Cr_2(SO_4)_3$ | $Al_2(SO_4)_3$ |

[1]) D. Balarew und Anna Koluschewa, Kolloid-Ztschrft. **67**, 203 (1934); diese Ztschrft. **96**, 81 (1934). D. Balarew und N. Karabaschew, Kolloid-Ztschrft. **68**, 261 (1934). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **185**, 387 (1930). — [3]) D. Balarew, Kolloid-Ztschrft. **64**, 91 (1933). [4]) D. Balarew, Ztschrft. f. anorg. Chem. **174**, 295 (1928). — [5]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **32**, 305 (1931). — [6]) D. Balarew und Anna Koluschewa, a. a. O.

Tabelle VIII.

| Innerhalb gegebener Grenzen von Bedingungen schließt $Al(OH)_3$ ein: | schließt es nicht ein: |
|---|---|
| $SO_4''$ | $Cl'$ [1]) |
| $SO_3''$ | $CNS'$ |
| $Cl'$ | $NO_3'$ |
| $NO_3'$ | $CNS'$ |
| $NO_3'$ | $J'$ |

Tabelle IX.

| Innerhalb gegebener Grenzen von Bedingungen schließt $CdCO_3$ ein: | schließt es nicht ein: |
|---|---|
| $SO_4''$ | $Cl'$ [2]) |
| $Cl'$ | $NO_3'$ |

Ähnliche Tatsachen sind festgestellt beim Einschließen von Metallsulfiden ineinander, der Alkalisalze in dem $NH_4Cl.FeCl_3.H_2O$-System, bei der Verunreinigung des $Fe(OH)_3$[3]), $ZnCO_3$[4]), $MgNH_4PO_4.H_2O$[4]) usw.

Alle diese Tatsachen zeigen, daß wirklich das Wasser z. B. der in Abb. 17 dargestellten $K_2SO_4$-$H_2O$-Adsorptionsschichten (in der Abbildung mit Kreisen schematisch gekennzeichnet) keine Na-Ionen, bezw. $Na_2SO_4$ bis zur Höhe a auflösen kann, wie das ausführlich von mir untersucht und festgestellt worden ist[5]).

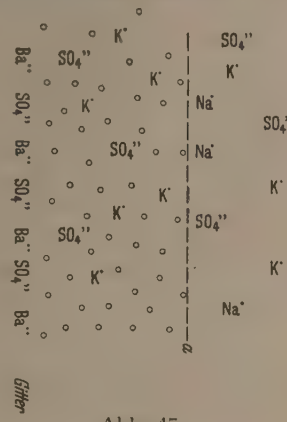



Abb. 17.

## Zusammenfassung.

Die Hauptaufgabe dieser Arbeit ist, die Natur des in allen aus einer wäßrigen Lösung abgeschiedenen festen Systemen innerlich eingeschlossenen Wassers zu erklären, die Notwendigkeit einer neuen Methodik beim Bearbeiten der analytischen Methoden, in welchen man überhaupt mit Krystallsystemen arbeitet, speziell in bezug auf das Trocknen der letzteren hervorzuheben und endlich den Weg, nach dem diese neue Methodik entwickelt werden muß, in großen Zügen zu bezeichnen.

*Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.*

[1]) D. Balarew und St. Krastew, Kolloid-Ztschrft. **51**, 328 (1930). — [2]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **34**, 444 (1932). — [3]) D. Balarew und St. Krastew, a. a. O. — [4]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **34**, 441 (1932). — [5]) D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **32**, 304 (1931).

# Maßanalytische Bestimmung der freien Säure in Eisensalzlösungen.

Von

**Erich Müller und A. Adelsberger.**

[Eingegangen am 27. Februar 1935.]

Es ist bekannt, daß man den Gehalt an Säure in wäßriger Lösung in der Weise bestimmen kann, daß man Jodid und Jodat im Überschuß hinzusetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Erstere reagieren nur in dem Umfang, wie Säure vorhanden ist, nach:

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,H_2O + 3\,J_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1),$$

so daß ein Äquivalent Jod ein Äquivalent Säure anzeigt. Diese Methode kann unter Berücksichtigung des weiter unten Gesagten (Gl. 3) zur Bestimmung der freien Säure in Eisensalzlösungen angewendet werden, wenn das Eisen ausschließlich in der zweiwertigen Form vorliegt. Ist dagegen, wie gewöhnlich, Ferrieisen zugegen, oder handelt es sich um eine Säurebestimmung in Ferrisalzlösungen, so muß Fe III zunächst restlos zu Fe II reduziert werden, da es andernfalls nach:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,J' = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 3\,J_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

reagieren und ebenfalls Jod ausscheiden würde. Der gegebene Weg ist mithin der, daß man zunächst nach Zusatz von überschüssigem J′ die Reaktion (2) sich vollziehen läßt und das dabei ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert, wobei man das Fe III findet und nun nach Zusatz von Jodat gemäß (1) die Säure bestimmt.

Indessen ist dabei verschiedenes zu beachten. Die Reaktion (2) vollzieht sich besonders in den letzten Stadien langsam. Wartet man das Ende derselben nicht ab, so wird bei der folgenden Säurebestimmung nach Zugabe des Jodates zu viel Säure (und natürlich zu wenig Fe III gefunden, sei es daß das nicht reduzierte Fe III nachträglich nach (2) reagiert, oder nach Wegnahme der Säure hydrolysiert.

Man muß also bei der voraufgehenden Entfernung, bezw. Bestimmung des Fe III nach (2) so verfahren, daß man das nach Zusatz von J′ ausgeschiedene Jod alsbald mit Thiosulfat wegnimmt, nunmehr wartet, bis sich erneut welches ausscheidet, dieses abermals wegnimmt, und das so lange fortsetzt, bis — bei Zusatz von Stärke — nach etwa 10 Minuten keine Nachbläuung mehr stattfindet. Die Wartezeit kann abgekürzt werden durch Titrieren bei 50°.

Für die dann folgende, bei Zimmertemperatur auszuführende Bestimmung der Säure ist folgendes zu beachten. Neutrale Ferrosalzlösungen reagieren mit J′ und $JO_3'$ nach:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + 3\,J' + JO_3' + 3\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 2\,J_2 \quad . \; . \; . \; . \quad (3),$$

eine Reaktion, die mit steigender Temperatur beschleunigt wird. Wenn man nach Zusatz von $JO_3'$ das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat weg-

genommen hat, so beobachtet man auch bei Zimmertemperatur infolgedessen nach längerer Zeit eine erneute Jodausscheidung, wenn man einen größeren Überschuß von Jodat verwendet hat, und wenn die Konzentration an $Fe^{\cdot\cdot}$ groß ist. Obgleich die Reaktion (1) momentan, die von (3) langsam verläuft, tut man doch gut, die Titration der Säure in der Weise vorzunehmen, daß man bei einem Überschuß von $J'$ die verdünnte Jodatlösung in kleinen Portionen zusetzt, nach jedem Zusatz das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat wegnehmend, bis ein erneuter Zusatz der Jodatlösung keine Jodausscheidung mehr veranlaßt. Bei genauen Analysen ist für Ausschluß der Luft zu sorgen.

Man wird bei einer so ausgeführten Analyse auf keine Komplikationen stoßen, wenn die zu untersuchende FeIII-haltige Lösung von vornherein einen größeren Gehalt an freier Säure besitzt, wohl aber, wenn dieses nicht zutrifft. Denn dann kann das FeIII zum Teil in hydrolysierter Form vorliegen und dieser Teil nicht mehr mit dem Jodid nach (2) reagieren.

Die Methode zeigt eben nur an, wieviel Äquivalente Säure mehr vorhanden sind, als Äquivalente FeIII in wahrer Lösung. Will man wissen, wieviel Äquivalente Säure mehr vorhanden sind als Äquivalente FeIII in jeder Form, als wahr gelöst und als basisches Salz (vielleicht kolloid gelöst), so muß man so verfahren, daß man der zu untersuchenden Lösung vor dem KJ-Zusatz eine gemessene Menge Säure zugibt, die man dann von der nach (1) gefundenen wieder in Abzug bringt.

Man hat hier geradezu eine Methode, um zu ermitteln, wieviel von dem in einer klaren oder getrübten Lösung vorhandenen FeIII wahr gelöst und wieviel als basisches Salz vorhanden ist, indem man einmal direkt das FeIII nach (2) bestimmt, ein andermal nach vorherigem Zusatz von Säure.

*Dresden, 25. Februar 1935, Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.*

---

# Tüpfelmethode zur Bestimmung der Kationen in Gegenwart von Phosphat-Ion.

Von

**N. A. Tananaeff und W. A. Schulepowa**[1]).

Laboratorium für analytische Chemie des Kiewer Instituts für Industrie.

[Eingegangen am 18. Januar 1935.]

Bei der qualitativen Analyse der Kationen aller Gruppen in Gegenwart von Phosphat-Ion muß dieses bei Beginn der Analyse entfernt werden. Es fragt sich nun, ob die störende Wirkung des Phosphat-Ions ebenso

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio.

in der Tüpfelanalyse auftritt. Wir haben bei unseren Untersuchungen festgestellt, daß das Phosphat-Ion bei dem Nachweis der zweiten Gruppe in der Tüpfelanalyse nach dem von N. A. Tananaeff[1]) ausgearbeiteten Schema wohl keinen störenden Einfluß ausübt, doch müssen immerhin einige Änderungen in der Arbeitsweise vorgenommen werden. Wir stellten die Versuche mit allen phosphorsauren Salzen in salpetersaurer Lösung an, wobei nur die Zinn- und Antimonsalze, als unlöslich in Salpetersäure, nicht in Frage kamen.

Die notwendigen Abänderungen bestehen in folgendem:

1. Zum Nachweis von Pb ist die Reaktion, wegen der Löslichkeit von $PbSO_4$ in Salpetersäure, dahin zu ändern, daß dieselbe auf dem Papier nach folgendem Schema ausgeführt wird:

a) U. L.[2]) + $NH_4OH$ + $H_2O_2$ + $H_2SO_4$ + $Na_2S$ oder

b) $CH_3CO_2Na$ + U. L. + $CH_3CO_2Na$ + $H_2SO_4$ + $Na_2S$.

In beiden Fällen wird $Pb^{\cdot\cdot}$ durch das Auftreten einer dunkelbraunen Färbung in der Mitte des Fleckens nachgewiesen.

Um die Lösung geringster Mengen von Bleisulfat zu vermeiden, werden die übrigen Kationen mit Schwefelsäure an den Rand des Fleckens gebracht.

2. Zum Nachweis von Aluminium verfährt man folgendermaßen: Man gibt auf ein Uhrglas U. L. + NaOH + $Na_2O_2$ und fügt dabei Natronlauge im Überschuß zu und etwas $Na_2O_2$, um $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ vollständig zu $CrO_4''$ zu oxydieren. Dann filtriert man vom Niederschlag ab, wobei $ZnO_2''$, $AlO_3'''$ und $CrO_4''$ im Filtrat bleiben, und untersucht dasselbe auf dem Papier nach dem Schema $CH_3CO_2H$ + Filtrat + $CH_3CO_2H$ + $NH_3$ + Alizarin.

Aluminium wird durch eine Rosafärbung in der Mitte des Fleckens angezeigt. Die Essigsäure fällt das Aluminiumphosphat im Zentrum und spült $CrO_4''$ an den Rand des Fleckens, wo man es mit Benzidin nachweisen kann.

3. Nickel weist man nach: U. L. + $NH_3$ + Dimethylglyoxim, wobei sich ein rosafarbener Ring bildet. Ein Zusatz von Natriumphosphat erübrigt sich dabei, da schon phosphorsaures Salz zugegen ist.

4. Zum Nachweis von Mangan: $Pb(NO_3)_2$ + U. L. + $NH_3$ + Benzidin. Mangan wird durch Bildung eines blauen Fleckens angezeigt.

Zum Nachweis der Kationen der Erdalkalien kann man Phosphat-Ion auf zweierlei Weise entfernen:

I. Mit Hilfe einer alkalischen Lösung von Ammonmolybdat und nachfolgender Behandlung mit Essigsäure.

---

[1]) Tüpfelanalyse der Kationen und Anionen (russ.) Kiew 1934; vergl. auch diese Ztschrft. 67, 162 (1925/26). — [2]) Bedeutet „die zu untersuchende Lösung".

II. Mit Hilfe einer alkalischen Natriumwolframatlösung und nachfolgender Behandlung mit Salpetersäure.

Zu I. Die Entfernung des Phosphat-Ions mit Ammonmolybdat beruht auf der Bildung des Komplexsalzes $(MoO_3)_{12}(NH_4)_3PO_4$, welches in Essigsäure unlöslich ist. Zur Trennung des Phosphat-Ions von den Kationen der Erdalkalien wurden folgende Versuche ausgeführt:

a) Das Entfernen des Überschusses von Ammonmolybdat aus der Lösung. 10 Tropfen einer gesättigten Ammonmolybdatlösung wurden auf einem Platindeckel mit so viel Salpetersäure versetzt, daß der anfangs ausfallende Niederschlag wieder in Lösung ging, und dann die erhaltene Salpetersäurelösung zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wurde mit Essigsäure (etwa 10—15 Tropfen) so lange unter Erwärmen behandelt, bis der Niederschlag anfing sich blau zu färben (durch Bildung von Molybdänoxyd, $Mo_2O_3$). Die Flüssigkeit wurde dekantiert und dann filtriert. Im Filtrat konnten nur Spuren von Molybdän gefunden werden.

b) Entfernung des Phosphat-Ions aus der Lösung. Zu der auf dem Platindeckel hergestellten salpetersauren Lösung von Ammonmolybdat wurde $\frac{1}{4}$ ihres Volumens gesättigte Natriumphosphatlösung zugesetzt und die Lösung nebst Niederschlag zur Trockne verdampft, bis keine Dämpfe mehr entwichen. Der trockene Rückstand wurde mit Essigsäure behandelt und dabei so lange erwärmt, bis der Niederschlag sich grün zu färben anfing, dann wurde die Flüssigkeit dekantiert und filtriert. Das Filtrat wurde auf $MoO_4''$ und $PO_4'''$ untersucht, doch konnten keine merkliche Mengen beider Anionen mehr gefunden werden.

Die Volumverhältnisse der benutzten Lösungen betrugen:

2 Teile gesättigte Ammonmolybdatlösung, 2 Teile konz. Salpetersäure, 1 Teil der Lösung eines phosphorsauren Salzes und 2 Teile 50%iger Essigsäure.

Nach diesen Versuchen wurde zur Trennung des Phosphat-Ions von den Erdalkalien geschritten. Der Gang war dabei derselbe wie unter b) mitgeteilt. Dabei gab im Filtrat $PO_4'''$ bei der Neutralisation der Lösung mit Ammoniak mitunter eine kaum wahrnehmbare Trübung. Hierauf wurde nach dem gewöhnlichen Trennungsgang der Tüpfelanalyse der Nachweis der Kationen der Erdalkalien ausgeführt. Bei diesem Versuch wurden 0,8—0,2 *mg* des einen oder anderen Kations nachgewiesen, wobei der Versuch mit einer etwa 10fach verdünnten Lösung eines phosphorsauren Salzes ausgeführt wurde. Hierbei bereitete der Nachweis der Kationen der Erdalkalien keine Schwierigkeiten.

Zu II. Die Abscheidung des Phosphat-Ions mittels alkalischer Natriumwolframatlösung beruht auf der Bildung einer Komplexverbindung der Wolfram- und Phosphorsäure, also einer Phosphorwolframsäure, welche mit Alkalimetallen schwer lösliche Salze bildet.

a) Zur Entfernung eines Überschusses von Natriumwolframat

wurde 1 *ccm* der Wolframatlösung (die durch Lösen von $WO_3$ in 20%iger Lauge unter Erwärmung im Wasserbad gewonnen war) auf dem Platindeckel zur Trockne verdampft, der Rückstand dann unter Erwärmen mit wenig konz. Salpetersäure behandelt, wobei sich ein gelber Niederschlag von $WO_3$ bildete, von welchem die Flüssigkeit abdekantiert und dann filtriert wurde. Im Filtrat waren nur Spuren von Wolfram nachzuweisen.

b) Entfernung des Phosphat-Ions aus der Lösung. Auf 1 Volumen einer Natriumphosphatlösung mit dem Titer 0,0909 sind zur Bildung eines phosphorwolframsauren Salzes soviel Volumina einer Natriumwolframatlösung vom Titer 0,3000 (bezogen auf $WO_3$) zuzusetzen, als sich aus folgender Berechnung ergeben:

$$X = \frac{12\,WO_3 \,.\, 0{,}0909}{Na_2HPO_4 \,.\, 0{,}3}\, 1{,}5 = 9 \text{ Vol.}$$

Auf Grund dieser Berechnung wurden zu 5 Tropfen einer Natriumphosphatlösung 45 ebenso große Tropfen der Natriumwolframatlösung zugegeben und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit fast dem gleichen Volumen konz. Salpetersäure unter Erwärmen behandelt, wobei sich ein gelber Niederschlag von $WO_3$ ausschied. Die Flüssigkeit wurde abdekantiert, filtriert. Im Filtrat konnte man nur Spuren von $PO_4'''$ (mit Magnesiamixtur eine kaum sichtbare Trübung), $WO_4''$ aber nicht mehr nachweisen.

Die Trennung des Phosphat-Ions von den Kationen der Erdalkalien. Der Trennungsgang war derselbe wie bei der Abscheidung des Phosphat-Ions aus Lösungen (b). Es wurden dazu 2 Tropfen einer salpetersauren Lösung eines phosphorsauren Salzes verwendet.

Das Filtrat wurde auf $WO_4''$, $PO_4'''$ und auf die Kationen der Erdalkalien nach den Trennungsreaktionen der Tüpfelanalyse geprüft, wobei die beiden Anionen nur in so geringen Mengen gefunden wurden, daß sie den Nachweis der Erdalkali-Kationen nicht störten. Die Versuche wurden mit denselben Mengen Erdalkalien wie die erstgenannten (s. I) ausgeführt.

**Zusammenfassung.**

1. Fast alle Kationen, mit Ausnahme der Kationen der Erdalkalien, lassen sich nach der Tüpfelmethode in Gegenwart von Phosphat-Ionen nachweisen.

2. Die Entfernung des Phosphat-Ions kann sowohl als molybdänsaures als auch als wolframsaures Komplexsalz geschehen.

3. Nach Entfernung des Phosphat-Ions auf die eine oder die andere Weise können die Kationen der Erdalkalien nach der gewöhnlichen Tüpfelmetode nachgewiesen werden.

4. Der Nachweis jedes Kations der Erdkalien kann, nach Entfernung des Phosphat-Ions auf die eine oder die andere Weise, in 15 bis 20 Minuten ausgeführt werden.

# Nachweis von Arsen in Gegenwart von Antimon.

Von

**N. A. Tananaeff und W. D. Ponomarjeff**[1]).

[Eingegangen am 18. Januar 1935.]

Die Potentialwerte für $AsH_3/As$ und $SbH_3/Sb$ sind uns wohl unbekannt, doch besitzt zweifellos $AsH_3$ einen höheren Reduktionswert als $SbH_3$. Die Eigenschaften beider Wasserstoffverbindungen stehen sich jedoch so nah, daß die Frage des Nachweises und der Bestimmung des Arsens neben Antimon, die sich auf die Flüchtigkeit seiner Wasserstoffverbindung gründen, bis jetzt nicht entschieden ist.

Man kann aber zur Lösung dieser Frage gelangen, wenn man ein Metall zur Reduktion anwendet, welches aus der Lösung des Antimon-Ions das Antimon nur in metallischer Form abscheidet, aber nicht als $SbH_3$, wobei das Arsen, welches leichter Wasserstoffverbindungen eingeht, als $AsH_3$ ausgeschieden wird. Unsere Annahme, daß ein solches Metall Zinn sein könnte, erwies sich als richtig, denn unsere Versuche bewiesen, daß sowohl in der Kälte als auch beim Kochen dasselbe nur mit Antimon nachfolgende Reaktion gibt; während Arsen unter den genannten Bedingungen als $AsH_3$ abgeschieden wird.

$$2\,Sb^{\cdots} + 3\,Sn = 2\,Sb + 3\,Sn^{\cdot\cdot}.$$

Wir stellten uns die Aufgabe, die Empfindlichkeit des Arsennachweises festzustellen und die technischen Einzelheiten des Verfahrens auszuarbeiten. Dazu verwendeten wir Zinnfolie in saurer Lösung und benutzten ein Kölbchen von 10 *ccm* Inhalt.

Zu 0,5 *ccm* und weniger der zu untersuchenden Lösung im Kölbchen fügt man etwa 0,5 *ccm* verdünnter Salzsäure (1:1) zu, von der man sich etwa 2 *ccm* herstellt, und gibt einige Stückchen zusammengepreßter Zinnfolie in die Lösung. Dann verschließt man das Kölbchen mit einem Korkstopfen, durch welchen ein Glasrohr geht, und stellt es zum Erwärmen auf ein Drahtnetz. Man erwärmt mit kleiner Flamme und gibt noch vorher in das Glasrohr in Abständen von 0,3—0,5 *cm* Scheibchen von Filtrierpapier, die man mit Sublimatlösung befeuchtet hat. Nach kurzer Zeit beginnt die Zinnfolie sich in der salzsauren Lösung aufzulösen. Wenn Arsen zugegen ist, färbt sich das Filtrierpapier an den befeuchteten Stellen gelb. Je nach dem Arsengehalt ist auch die Färbung des Sublimatpapiers verschieden und wechselt danach von Gelb bis zu Schwarzbraun mit metallischem Glanz.

Die ganze Reaktion nimmt nicht mehr als 2 Minuten in Anspruch.

Zu bemerken wäre noch, daß die Erwärmung nicht bis zum heftigen Kochen der Lösung gesteigert werden darf, da sonst die

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio.

ausströmenden Wasserdämpfe die für Arsen charakteristische Farbe des Sublimatpapiers verändern können. Es empfiehlt sich, zuerst einige Vorversuche auszuführen, um sich mit den Färbungen bekannt zu machen. Man muß zuerst vor allem einen Blindversuch mit den Reagenzien anstellen, welche natürlich vollkommen arsenfrei sein müssen.

Mit Hilfe der verschiedenen Färbungen von Blaßgelb (bei 0,05 *ccm*, die 0,0075 *mg* metallisches Arsen enthalten) bis Schwarzbraun (bei 0,05 *ccm* gesättigter Natriumarsenitlösung) läßt sich annähernd der Arsengehalt der zu untersuchenden Lösung feststellen (grobe Colorimetrie). Zu den Versuchen benutzten wir folgende Präparate:

1. Eine Lösung von 0,1237 *g* Arsentrioxyd in 25 *ccm* Kalilauge, von welcher 1 *ccm* mit Wasser auf 25 *ccm* verdünnt wurde. Ihr Gehalt an metallischem Arsen in 1 *ccm* betrug demnach

$$\frac{As_2O_3}{2\,As} = \frac{0{,}1237 \,.\, 149{,}92}{197{,}92 \,.\, 25^2} = 0{,}00014992\ g.$$

In 0,1 *ccm* derselben waren demnach 0,015 *mg* metallisches Arsen enthalten.

2. Eine Lösung von Brechweinstein in Salzsäure.

$$4{,}1725\ g\ KSb(C_4H_4O_7) \,.\, \tfrac{1}{2}\, H_2O$$

wurden in 25 *ccm* Salzsäure gelöst; der Gehalt an metallischem Antimon in 1 *ccm* war demnach:

$$\frac{KSb\ (C_4H_4O_7)\ {}^1/_2\, H_2O}{Sb} = \frac{4{,}1725 \,.\, 121{,}76}{333{,}8 \,.\, 25} = 0{,}059696\ g$$

oder 59,696 *mg*.

3. Zinnfolie (Kahlbaum).

4. Salzsäure (D 1,19) mit Wasser 1:1 verdünnt.

5. Gesättigte Sublimatlösung.

Die folgende Tabelle zeigt die bei Kontrollversuchen in Gegenwart von Antimon erhaltenen Resultate:

| Nr. | Arsenlösung *ccm* | Met. Arsen *mg* | Antimonlösung *ccm* | Met. Antimon *mg* | Verhältnis As:Sb | Resultate |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | — | 1,0 | 59,7 | — | kein Arsen |
| 2 | 0,1 | 0,015 | 0,5 | 29,85 | 1:2000 | positiv |
| 3 | 0,1 | 0,015 | 1,5 | 89,54 | 1:6000 | positiv |
| 4 | — | — | 1,0 | 59,7 | — | kein Arsen |
| 5 | 0,1 | 0,015 | 2,0 | 119,39 | 1:8000 | positiv |
| 6 | 0,1 | 0,015 | 2,5 | 149,2 | 1:10000 | schwach pos. |
| 7 | — | — | 1,0 | 59,7 | — | kein Arsen |

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß die Empfindlichkeit der Reaktion in Gegenwart von Antimon 1:10000, d. h. 0,01% beträgt.

Die Möglichkeit, Arsen in Gegenwart von Antimon nachzuweisen, gestattet es, Arsenzusätze in Antimon zu erkennen. Wir nahmen hierzu technisches Antimon, lösten es in Königswasser, dampften es vorsichtig zur Trockne ein und lösten den Trockenrückstand in Salzsäure. 0,5 *ccm* der salzsauren Lösung benutzten wir dann zu der oben beschriebenen Reaktion. Bei hohen Antimongehalten scheidet sich metallisches Antimon als schwarzes Pulver auf der Zinnfolie ab und erschwert dadurch die Bildung von Wasserstoff, welcher in statu nascendi zur Bildung des Arsenwasserstoffs notwendig ist. In solchen Fällen muß man unbedingt größere Mengen Zinnfolie anwenden, deren Oberfläche man durch Zusammendrücken vergrößert. Bei dieser Arbeitsweise wird in keinem Falle Antimonwasserstoff gebildet, sondern alles Antimon als Metall abgeschieden, während der Arsennachweis durch den in statu nascendi entwickelten Wasserstoff gelingt. Es soll weiterhin versucht werden, die obige Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Arsen und Antimon auszubauen.

Wir haben außerdem versucht, die Zinnfolie durch reduziertes Eisen zu ersetzen, doch erhielten wir dabei schlechtere Resultate, die wohl auf dem Gehalt des Eisens an Carbid und Arsen beruhten.

Bei Verwendung von reinem Elektrolyteisen dürften die Resultate nicht schlechter ausfallen als mit Zinnfolie.

An Stelle eines Kölbchens kann man auch ein Reagensglas mit gut schließendem Korkstopfen und Gasableitungsrohr benutzen.

*Kiew, Laboratorium für analytische Chemie des Kiewer Instituts für Industrie.*

---

## Maßanalytische Bestimmung von Sublimat mit Hilfe von Bleisulfid.

Von

**N. A. Tananaeff und W. D. Ponomarjeff**[1]).

[Eingegangen am 18. Januar 1935.]

In einer früheren Arbeit haben N. A. Tananaeff und N. W. Junitzkaja[2]) nachgewiesen, daß Silbersulfid, als feste Phase, ausgezeichnet zur Trennung und zum Nachweis von $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion angewendet werden kann. Man kann damit Quecksilber in Gegenwart aller anderen Kationen noch in 0,002 n-Lösung nachweisen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$Hg(NO_3)_2 + Ag_2S = HgS + 2\,AgNO_3.$$

---

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — [2]) Diese Ztschrft. **98**, 334 (1934).

In dieser Arbeit stellten wir uns die Aufgabe, die feste Phase zur volumetrischen Bestimmung von Quecksilber in Sublimat zu verwenden, wobei wir uns des Bleisulfids bedienten. Aus dem Verhältnis der Löslichkeitsprodukte von Blei- und Quecksilbersulfid

$$\frac{\text{LpPbS}}{\text{LpHgS}} = \frac{3 \cdot 4 \cdot 10^{-27}}{4{,}0 \cdot 10^{-53}} = 8{,}5 \cdot 10^{25}$$

konnten wir schließen, daß die Reaktion quantitativ unter Bildung von Quecksilbersulfid verläuft. Es ist auch nötig darauf hinzuweisen, daß die Reaktion zwischen der festen Phase (PbS), welche in Wasser unlöslich ist, und dem schwach dissoziierten Elektrolyten ($HgCl_2$) eintritt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit der nach der folgenden Gleichung:

$$HgCl_2 + (PbS) = HgS + 2\,PbCl_2$$

verlaufenden Umsetzung weithin abhängig ist, sowohl von der angewendeten Menge der festen Phase (PbS), als auch von der Dauer der Einwirkung der Komponenten aufeinander, sowie von der Temperatur.

In vielen von uns ausgeführten Versuchen konnten wir feststellen, daß die Bedingungen für einen quantitativen Reaktionsverlauf und zur Erreichung befriedigender Resultate bei der Bestimmung des Quecksilbers in Sublimat folgende sind: Auf 25 *ccm* einer annähernd 0,1 n-Lösung von Sublimat muß man unbedingt 25 *ccm* einer wäßrigen Aufschwemmung von Bleisulfid zusetzen und die Mischung 15 Minuten lang kochen. Das in einer der obigen Reaktion entsprechenden, dem Quecksilber äquivalenten Menge gebildete Bleichlorid kann man theoretisch direkt mit Soda titrieren, denn die Gegenwart eines Gemisches von Quecksilber- und Bleisulfid stört insofern nicht, als beide infolge ihrer geringen Löslichkeit nicht mit Soda in Reaktion treten. Die Titration des Bleichlorids wird jedoch gegen Phenolphthalein ausgeführt und da der schwarze Niederschlag von Quecksilber- und Bleisulfid (von letzterem ist noch ein Überschuß vorhanden) die Titration durch Verdeckung der Rosafärbung in bedeutendem Maße stört, so muß er vor Ausführung derselben entfernt werden.

Gang der Bestimmung: 25 *ccm* einer annähernd 0,1 n-Lösung von Sublimat gibt man in einen Erlenmeyerkolben von 250 *ccm*, fügt 25 *ccm* einer wäßrigen Aufschwemmung von Bleisulfid aus einer Pipette hinzu und kocht die Mischung 15 Minuten. Darauf filtriert man den schwarzen Niederschlag durch ein angefeuchtetes Filter ab und wäscht ihn 3- bis 4mal mit kleinen Mengen heißen Wassers aus. Das Filtrieren und das Auswaschen gehen sehr schnell von statten (in höchstens 5 Min.). Die Menge des erhaltenen Filtrats beträgt nicht mehr wie 100 *ccm*. Letzteres erhitzt man bis zu beginnendem Kochen, gibt 5 Tropfen Phenolphthalein zu und titriert mit 0,1 n-Sodalösung bis zum Auftreten einer Rosafärbung. Hierauf erhitzt man von neuem zum Kochen, wobei,

wenn die Rosafärbung bestehen bleibt, die Titration beendet ist. Andernfalls setzt man noch bis zum Wiedereintreten der Rosafärbung Soda zu, wozu gewöhnlich 2—3 Tropfen genügen. Es ist unbedingt erforderlich, noch nebenbei einen Blindversuch auszuführen um festzustellen, wieviel Sodalösung bis zur Rosafärbung erforderlich ist.

Tabelle der Resultate.

| Nr. | Angewendete Menge Sublimat *g* | Erhaltene Menge Sublimat *g* | % | Fehler % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,27200 | 0,27189 | 99,96 | — 0,04 |
| 2 | 0,29837 | 0,29777 | 99,80 | — 0,20 |
| 3 | 0,32750 | 0,32668 | 99,75 | — 0,25 |
| 4 | 0,34060 | 0,34009 | 99,85 | — 0,15 |
| 5 | 0,37833 | 0,37700 | 99,64 | — 0,36 |
| 6 | 0,40821 | 0,40651 | 99,58 | — 0,42 |

Mittel: 99,75 %

Man kann annehmen, daß der Fehler von 0,4% infolge der gleichzeitigen Fällung von Bleichlorid und Bleicarbonat entsteht, jedoch deutet nichts darauf hin, daß die Reaktion nach untenstehender Formel nicht quantitativ von links nach rechts verläuft.

$$HgCl_2 + PbS = HgS + PbCl_2.$$

Die Ausführungsdauer der Bestimmung beträgt etwa 25 Minuten. Herstellung des Bleisulfids. Das Bleisulfid wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine etwa 0,5 n-Lösung von Bleiacetat, die mit Salzsäure angesäuert war, hergestellt. Dazu wurden 95 *g* Bleiacetat in einem Liter Wasser gelöst; die Lösung wurde mit 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) angesäuert. Durch diese Lösung, die fast zum Kochen erhitzt war, wurde so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet, bis in derselben mit Natriumsulfid kein Blei mehr nachzuweisen war. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit abdekantiert und der Niederschlag so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Natriumplumbat keine Reaktion auf Schwefelwasserstoff mehr gab. Da der Niederschlag sich schnell absetzt, so geht das Auswaschen schnell vonstatten. Das ausgewaschene Bleisulfid spült man dann mit ausgekochtem Wasser in ein Glas mit eingeschliffenem Stopfen und gibt soviel ausgekochtes Wasser hinzu, als das Volumen des Niederschlags beträgt. Vor der Anwendung der Aufschwemmung muß man dieselbe selbstverständlich ordentlich umschütteln und die erforderliche Menge schnell entnehmen. Es ist am sichersten, stets das gleiche Verhältnis zwischen Wasser und Niederschlag einzuhalten, denn,

wie oben gesagt, hängt der Verlauf der Reaktion sowohl von der Kochdauer, als auch von der angewendeten Menge Bleisulfid ab. Ermäßigt man letztere, so kann dies auf die Schnelligkeit der Reaktion einwirken und den Verlauf verlangsamen, da aber die Reaktionsdauer zeitlich begrenzt ist (15 Minuten), so verläuft die Reaktion dann nicht quantitativ und man erhält dadurch zu niedrige Werte.

*Kiew, Laboratorium für analytische Chemie des Kiewer Instituts für Industrie.*

---

# Die Farbenreaktionen und die spektrophotometrische Bestimmung der Nitronaphthaline.

Von

**B. Fedorow und A. Spryskow.**

Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbstoffchemie
des Chemisch-Technologischen Instituts zu Iwanowo (U. d. S. S. R.).

[Eingegangen am 4. Februar 1935.]

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, eine quantitative Methode zur Bestimmung des $\alpha$-Nitronaphthalins in Gegenwart anderer Nitroderivate des Naphthalins auszuarbeiten, traten zu diesem Zweck an das nähere Studium der aus der Literatur bekannten Farbenreaktionen des $\alpha$-Nitronaphthalins und seiner Abkömmlinge heran und entdeckten bei dieser Gelegenheit einige neue Reaktionen dieser Art, die bisher unbekannt waren.

Wir haben für unsere Zwecke die farbigen Lösungen der Nitronaphthaline in konz. Schwefelsäure benutzt und eine spektrophotometrische Methode ausgearbeitet, $\alpha$- und $\beta$-Nitronaphthalin nebeneinander zu bestimmen; bisher gab es nur eine einzige thermisch-analytische Bestimmungsmethode der beiden Isomeren nebeneinander, die wir fast gleichzeitig mit der spektrophotometrischen ausgebildet haben[1]).

Über Farbenreaktionen der Nitronaphthaline finden wir in der Literatur folgende Angaben: J. V. Janovsky[2]) erwähnt in seiner Beschreibung der Farbenreaktionen der Dinitroverbindungen die rote Färbung des 1,5-Dinitronaphthalins in alkalischer acetonischer Lösung; $\alpha$-Nitronaphthalin gibt nach ihm unter solchen Bedingungen keine Färbung. Louis Desvergnes[3]) beschreibt eine große Anzahl Farbenreaktionen der aromatischen Nitroverbindungen mit Ätzalkalien; er fand daß $\alpha$-Nitro- und 1,5-Dinitronaphthalin in acetonischer Lösung mit

[1]) B. Fedorow und A. Spryskow, Ztschrft. f. Anilinfarbenfabrikation (russ.) **4**, 10 (1934) (2. Mitteilung). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **24**, 971 (1891). — [3]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **13**, 321 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 367 (1933).

Alkalien keine Färbungen geben, dagegen liefert unter denselben Umständen das 1,8-Dinitronaphthalin eine rötlich-gelbe. Wir haben seine Angaben geprüft und fanden, daß $\alpha$-Nitro- und 1,8-Dinitronaphtalin eine rote, $\beta$-Nitro- eine hellgelbe und 1,5-Dinitronaphthalin eine orange Färbung geben.

Die Differenz zwischen unseren Beobachtungen und denen der genannten Autoren läßt sich dadurch erklären, daß die Farbenreaktionen nicht unmittelbar eintreten, sondern erst nach 15—20 Minuten, um nach 3—5 Stunden ihre höchste Intensität zu erreichen.

Die Farbenreaktionen werden folgendermaßen ausgeführt: 0,02 *g* des Nitroproduktes werden in einem 100 *ccm*-Kolben in Aceton unter Zusatz von 0,5 *ccm* 5%iger Kalilauge gelöst und auf 100 *ccm* aufgefüllt. Es tritt anfangs eine leichte Trübung ein, die nachträglich verschwindet.

An der Bildung der farbigen Acetonverbindung nehmen 2 Mol. KOH teil. Gibt man zur acetonischen Lösung von 0,02 *g* $\alpha$-Nitronaphthalin statt 0,5 *ccm* nur 0,2 *ccm* KOH-Lösung, so bleibt die Färbung auch nach 24 Stunden nur schwach rosa, und erst nach weiterem Zusatz von 0,2 *ccm* Kalilauge verdunkelt sie sich zu einer roten (die äquimolekularen Mengen Kaliumhydroxyd und Nitronaphthalin sind 0,02 *g* der letzteren und 0,15 *ccm* einer 5%igen Kalilauge). Beim Erwärmen tritt die Färbung viel rascher ein: so färbt sich die Lösung bei 50° z. B. schon nach 10 Minuten intensiv rot.

Die Lichtabsorption der acetonischen Mononitronaphthalinlösungen wurde mit dem Spektrophotometer System König-Martens (bezogen von der Firma Schmidt & Haensch) gemessen. Das Spektrophotometer wurde nach den Linien von Kalium, Natrium, Lithium, Caesium, Rubidium und Strontium geeicht. Da verdünnte Lösungen sich unter der Wirkung des Lichtes verhältnismäßig stärker verändern, so benutzten wir eine Lösung von der Konzentration 0,05 *g* Nitronaphthalin in 25 *ccm* Aceton und 1 *ccm* einer 5%igen Lösung von KOH in absolutem Alkohol. Wir ließen die Lösungen 24 Stunden stehen, bevor wir die Bestimmung vornahmen, da, wie wir bereits erwähnten, die Färbung erst nach einigen Stunden die richtige Intensität erreicht, auch verschwindet die anfangs eintretende Trübung in konzentrierten Lösungen bedeutend langsamer.

Die Messungen wurden in den Spektrumabschnitten 720 bis 560 bis 500 $m\mu$ in Abständen von je 20 $m\mu$ ausgeführt. Der Extinktionskoeffizient wurde nach der Formel:

$$E = \frac{2\,(\log \operatorname{tg} \alpha_0 - \log \operatorname{tg} \alpha_1)}{d}$$

berechnet, in der

d die Dicke der Schicht der Lösung = 1,52 *cm*,

$\alpha_0$ den Winkel auf dem Kreise für das reine Lösungsmittel,
$\alpha_1$ den Winkel für die Lösung bedeuten.

Die Absorptionskurve des $\alpha$-Nitronaphthalins in acetonischer Lösung ist auf Abb. 18 durch eine ausgezogene, die des $\beta$-Nitronaphthalins durch eine gestrichelte Linie dargestellt. Während der Messung tritt in der Lichtabsorption praktisch keine Veränderung ein. Erst nachdem die Lösung 10—20 Tage gestanden hat, schlägt die Farbe des $\alpha$-Nitronaphthalins in Orangegelb um. Für unsere Zwecke haben wir die Lösung in konz. Schwefelsäure als geeigneter gefunden, da die acetonische Lösung schon wegen der Flüchtigkeit des Acetons nicht konstant bleibt, auch sind die schwefelsauren Lösungen stets klar durchsichtig, was man von den acetonischen nicht sagen kann.

Die intensive rote Färbung des $\alpha$-Nitronaphthalins und die hellgelbe Lösung des 1,5-Dinitronaphthalins in konz. Schwefelsäure haben H. Kaufmann und A. Beißwenger[1]) beobachtet. Wir fanden jedoch, daß 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin fast gar keine Färbung mit konz. Schwefelsäure geben, dagegen liefert $\beta$-Nitronaphthalin eine gelbe Färbung.

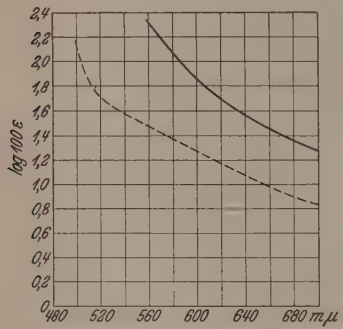


Abb. 18.

Die Färbungen entstehen bei beiden Nitronaphthalinen unmittelbar nach ihrer Auflösung in konz. Schwefelsäure, schwächen aber mit der Zeit, sowohl im Licht wie auch im Dunkeln ab, was wir uns durch die eintretende Sulfurierung der Nitronaphtaline erklären. Diese Erklärung läßt sich auch experimentell beweisen.

Eine frisch bereitete rote Lösung des $\alpha$-Nitronaphthalins in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser farblos und scheidet unverändertes Nitronaphthalin ab. Dieselbe Lösung nimmt nach 15—18tägigem Stehen eine orangegelbe Farbe an und bleibt bei der Verdünnung mit Wasser vollkommen klar — das Nitroprodukt ging also in das in Wasser lösliche Nitrosulfoprodukt über.

Bleibt die rote Lösung länger als 1 Monat stehen, so nimmt sie eine hellgelbe Färbung an. Wird die rote Lösung des $\alpha$-Nitronaphthalins in konz. Schwefelsäure allmählich mit Wasser verdünnt, so tritt anfangs nur eine Schwächung der roten Färbung ein, bis die Säure eine Konzentration von etwa 87% erreicht hat — dann aber tritt ein scharfer Farbenumschlag ins Gelbe ein. Nun entspricht die genannte Konzentration der Schwefelsäure ungefähr dem Hydrat $H_2SO_4 . H_2O$. Es sollte demnach eine Farben-

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 561 (1903).

änderung erst dann stattfinden, nachdem sämtliche Schwefelsäure in das Hydrat $H_2SO_4 . H_2O$ verwandelt worden ist.

Die Entfärbung der roten Lösung des $\alpha$-Nitronaphthalins in konz. Schwefelsäure tritt immer auch beim Zusatz geringer Mengen irgendeines organischen Lösungsmittels für das Nitroprodukt ein, wie Essigsäureanhydrid, Eisessig, Tetralin und dergl. Dieses Verhalten zeigen alle uns bekannten Lösungsmittel.

Die spektrophotometrische Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: 0,0250 *g* Nitronaphthalin werden in einen 25 *ccm*-Meßkolben gebracht, der bis zur Marke mit Schwefelsäure von 93,8% gefüllt ist. Die Absorptionskurven sowohl frischer Lösungen, als auch solcher, die 24 Stunden im Dunkeln gestanden haben, sind in der Abb. 19 dargestellt, in der die ausgezogenen Linien das $\alpha$-Nitronaphthalin, die gestrichelten das $\beta$-Isomere betreffen. Die mit I bezeichneten Kurven entsprechen den frisch bereiteten, die mit II solchen Lösungen, die 24 Stunden in einem dunklen Raum bei 18—19° C aufbewahrt wurden. Während der Bestimmung findet keine nennenswerte Veränderung der Adsorption statt, dank der hohen Konzentration der Lösung. Aus der Abb. 19 ist auch zu ersehen, daß es vorteilhafter ist, die Bestimmung nach 24 Stunden zu unternehmen, da in solchem Fall die Differenz der Lichtabsorption bedeutend größer ist.

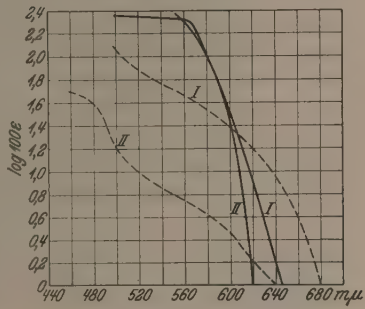


Abb. 19.

Zur quantitativen Bestimmung beider Isomeren im Gemisch miteinander werden je 0,02 *g* chemisch reiner Nitronaphthaline in Meßkölbchen von 25 *ccm* Inhalt abgewogen, gleichzeitig werden in ein drittes Kölbchen 0,025 *g* des zu untersuchenden Gemisches gebracht. Alle drei Kölbchen werden bis zur Marke mit konz. $H_2SO_4$ (92,8%) in Zeitabschnitten nacheinander gefüllt, so zwar, daß bei der nachherigen Bestimmung alle drei Lösungen genau nach derselben Zeit zur Untersuchung gelangen (das ist in Zeitintervallen von etwa 20—30 Minuten). Nach etwa 12—24stündigem Stehen werden die Lösungen bei der optimalen Wellenlänge 580$m\mu$ gemessen; die Wellenlänge von 600 $m\mu$ ergibt nicht immer genaue Resultate. Tab. I (S. 192) stellt ein Beispiel der Berechnung der erhaltenen Resultate dar.

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$x = \frac{a . b . \varepsilon - a}{b - a}$$

in der x = den Gehalt an $\alpha$-Nitronaphthalin bedeutet; der an $\beta$-Produkt ergibt sich zu 1—x.

Tabelle I.

| | $\alpha_0$ | $\log \operatorname{tg} \alpha_0$ | $\alpha_1$ | $\log \operatorname{tg} \alpha_1$ | $\log \operatorname{tg} \alpha_0 - \log \operatorname{tg} \alpha_1$ | $\varepsilon$ | $a = \frac{C}{\varepsilon}$ oder B |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$-Nitro-naphthalin | 43° 32′ | $\bar{1},97776$ | 9° 15′ | $\bar{1},21182$ | 0,76594 | 1,0072 | 0,993 |
| $\beta$-Nitro-naphthalin | „ | „ | 39° 33′ | $\bar{1},91688$ | 0,06088 | 0,0801 | 12,485 |
| Gemisch . . . | „ | „ | 17° 19′ | $\bar{1},49385$ | 0,48381 | 0,6364 | — |

a das Absorptionsverhältnis des $\alpha$-Nitronaphthalins,
b das Absorptionsverhältnis des $\beta$-Nitronaphthalins,
c die Konzentration der Lösung des Nitronaphthalins in $g$ je $l$.
Die übrigen Bezeichnungen sind oben erwähnt.

In der Tab. II sind die Resultate der Bestimmung des $\alpha$- und $\beta$-Nitronaphthalins in einem künstlichen Gemisch beider chemisch reinen Produkte ($\alpha$- vom Schmelzpunkt 56,8° C, $\beta$- vom Schmelzpunkt 77,5°) zusammengestellt.

Tabelle II.

| Laufende Nr. des Versuches | Gemisch aus | | Gefunden $\lambda = 580\,m\mu$ | | Gefunden $\lambda = 600\,m\mu$ | | Durchschnitt | | Fehler |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | % $\alpha$-Nitronaphth. | % $\beta$-Nitronaphth. | % $\alpha$-Nitronaphth. | % $\beta$-Nitronaphth. | % $\alpha$-Nitronaphth. | % $\beta$-Nitronaphth. | % $\alpha$-Nitronaphth. | % $\beta$-Nitronaphth. | in % |
| 1 | 60 | 40 | 60 | 40 | 59,2 | 40,8 | 59,6 | 40,4 | 0,4 |
| 2 | 90 | 10 | 90,5 | 9,5 | 89,8 | 10,2 | 90,2 | 9,8 | 0,2 |
| 3 | 90 | 10 | 89,4 | 10,6 | 90,6 | 9,4 | 90,0 | 10,0 | 0,0 |
| 4 | 95 | 5 | 94,3 | 5,7 | 95,2 | 4,2 | 95,05 | 4,95 | 0,05 |

Die Bestimmung des Gehaltes an $\beta$-Nitronaphthalin wird in vorher gut gereinigtem technischen Nitronaphthalin ausgeführt, nachdem es von den gewöhnlichen Verunreinigungen befreit worden ist, wie z. B. Schwefelsäure, Nitronaphtolen, unverändertem Naphthalin, Dinitronaphthalinen und harzartigen Substanzen. Die Reinigungsmethode ist von uns a. a. O. eingehend beschrieben worden[1]). Die letzten Spuren von Harz entfernen wir durch mehrfaches Umkrystallisieren in Petroläther unter Zusatz von vorher gereinigter Tierkohle bis zum konstanten Schmelzpunkt. In einem so vorgereinigten Produkt wurden spektrophotometrisch 5,3% $\beta$-Nitronaphthalin gefunden, entsprechend dem Verhältnis $\alpha:\beta = 17,87:1$. Das Produkt schmolz bei 54,8° C; nach der termischen Kurve (1) entspricht ein solcher Schmelzpunkt einem Gehalt von 6,1% $\beta$-Nitronaphthalin.

[1]) B. Fedorow und A. Spryskow, Ztschrft. f. Anilinfarbenfabrikation (russ.) **4**, 10 (1934) (2. Mitteilung).

Beim Suchen nach verschiedenen Farbenreaktionen der Nitronaphthaline stießen wir auf eine solche, die bisher unbekannt war, nämlich auf die farbigen Lösungen der Nitroprodukte in Pyridin und Chinolin in Gegenwart von Alkalien. Werden zu 100 *ccm* einer Lösung der Nitronaphthaline in Pyridin (in der Konzentration von 0,04%) 0,4 *ccm* einer 5%igen Lösung von Alkali in absolutem Alkohol hinzugesetzt, so färbt sich die Lösung von 1,8-Dinitronaphthalin intensiv rotbraun, die von 1,5-Dinitronaphthalin intensiv gelbbraun, während die Lösungen von $\alpha$- und $\beta$-Mononitronaphthalin und 2,4,1-Dinitronaphthol farblos bleiben. Werden die Lösungen von $\alpha$- und $\beta$-Nitronaphthalin während 1½ Stunden auf 50° C erwärmt, so nehmen beide eine gelbe Färbung von gleicher Intensität an. Dagegen tritt bei den Lösungen der Dinitronaphthaline schon nach kurzer Erwärmung auf 50° eine intensive Braunfärbung ein, die die Lösungen schon in eine Schicht von 3 *cm* undurchsichtig macht. Werden die Lösungen der Mononitronaphthaline während 30 Minuten auf dem kochenden Wasserbad erwärmt, so färbt sich das $\alpha$-Produkt rötlichbraun, das $\beta$-Produkt dagegen bleibt gelb.

Die Pyridinlösungen der Dinitronaphthaline sind sehr beständig und bleiben im Dunkeln auch nach einigen Monaten unverändert. Bei 1stündigem Erwärmen auf 65° C verlieren sie ihre Färbung nicht, auch nicht bei 20facher Verdünnung mit Wasser. Beim Versuch, die Lösungen der Nitroprodukte des Naphthalins in Pyridin zu Zwecken der colorimetrischen Bestimmung der Dinitronaphthaline zu verwenden, mußten wir feststellen, daß die Intensität der Färbungen dem Gehalt an Nitroprodukt nicht proportional ist. Wird zur Lösung des $\alpha$-Nitronaphthalins in Pyridin eine geringe Menge Dinitroprodukt hinzugesetzt, die jedoch ausreichen müßte, um auf Zusatz von Alkali eine intensive Färbung zu geben, so tritt eine solche dennoch nicht ein. Die Lösung färbt sich nur ganz schwach. Wie es scheint, reagiert das Alkali zunächst nur mit $\alpha$-Nitronaphthalin. Bei einem weiteren Zusatz von Alkali tritt bleibende Trübung ein. Die Chinolinlösungen verhalten sich allgemein den Pyridinlösungen ähnlich.

**Zusammenfassung.**

1. Es wurde eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung des $\beta$-Nitronaphthalins im Gemisch mit $\alpha$-Nitronaphthalin ausgearbeitet.

2. Das Verhältnis des $\beta$-Isomeren zum $\alpha$-Isomeren im technischen Produkt wurde zu 1:17,87 gefunden.

3. Es sind neue Farbenreaktionen der Mono- und Dinitronaphthaline in Lösungen von konz. Schwefelsäure, sowie bei Gegenwart von Alkali in Aceton und Pyridin gefunden worden.

*Iwanowo, U. S. S. R., Chemisch-Technologisches Institut.*

## Eine empfindliche Reaktion auf Thiosulfat-Ion.

Von
**Alfred Blanck.**

[Eingegangen am 1. Februar 1935.]

Die bekannte Reaktion auf Kupfer mit Natriumthiosulfat

$$CuSO_4 + Na_2S_2O_3 + H_2O = CuS + 2\,NaHSO_4$$

läßt sich auch zum empfindlichen Nachweis von Thiosulfat-Ion verwerten.

Man verfährt zweckmäßig folgendermaßen: Der Sodaauszug wird im Reagensglas mit Essigsäure schwach angesäuert und mit einer $CuSO_4$-Lösung versetzt. Dann wird die Flüssigkeitssäule so erhitzt, daß der obere Teil zuerst ins Sieden gerät. Es bildet sich in dem siedenden Teil ein schwarzer Ring, der $S_2O_3''$ anzeigt. Die unterste Reaktionsgrenze ist 0,0006 *g* $Na_2S_2O_3$ in der zur Reaktion angewendeten Flüssigkeitsmenge.

Diese Reaktion läßt sich auch sehr gut als Tüpfelprobe verwenden. Ein mit Wasser gefülltes Becherglas wird zum Sieden des Wassers erhitzt und dann mit einem Filter zugedeckt. Man tüpfelt aus einem spitz ausgezogenen Glasrohr 1 Tropfen konzentrierte, stark essigsaure $CuSO_4$-Lösung darauf und dann auf dieselbe Stelle 1 Tropfen des essigsauren Sodaauszuges. Nach 20 Sekunden gibt man den zweiten Tropfen zu und nach weiteren 20 Sekunden 1 Tropfen $CuSO_4$-Lösung und so fort. Ist $S_2O_3''$ anwesend, so zeigt sich bald ein brauner Fleck. Zuletzt übergießt man mit mäßig verdünnter Essigsäure und spült mit heißem Wasser die durch das $CuSO_4$ entstandene blaue Farbe fort. Ist die Konzentration an $S_2O_3''$ sehr gering, so zeigt sich der braune Farbton erst nach mehreren Tropfen. Der Versuch wurde mit einer Lösung ausgeführt, die 0,0003 *g* $Na_2S_2O_3$ in 1 *ccm* enthielt. Nach 10 Tropfen wurde ein brauner Fleck deutlich sichtbar.

Die Reaktion wird gestört durch Phosphorsäure, Rhodan, Cyan, Kaliumferrocyanid. $S''$ wird mit ammoniakalischer Zinklösung entfernt. Auch lassen sich die vorher als störend bezeichneten Säuren durch einen Cu-Überschuß ausfällen. Jedoch hat dann der Nachweis an Schärfe verloren.

---

## Das Schüttelreagensglas, ein neues Glasgerät.

Von
Dr.-Ing. **Hans Barsch.**

[Eingegangen am 16. Februar 1935.]

Beim organischen Arbeiten ist es in vielen Fällen erforderlich, durch Vorversuche festzustellen, ob ein Teil der gelösten Substanz in Äther, Petroläther, Benzol oder andern Lösungsmitteln in Lösung geht, und in

welchem Verhältnis der zu lösende Bestandteil von dem Lösungsmittel aufgenommen wird.

Ein einfaches Gerät hierfür ist das in Abb. 20 abgebildete Schüttelreagensglas.

Abb. 20.

Am zweckmäßigsten geht man von einer bestimmten Menge (10 *ccm*) aus und schüttelt sie mit 5—10 *ccm* Äther usw. aus. Von der Ätherlösung läßt man nun durch den seitlich angebrachten Hahn ausfließen und verdunstet den Äther in einem Schälchen.

Das Lüften beim Schütteln geschieht in der Weise, daß man das verstopfte Reagensglas horizontal legt, das Ansatzrohr nach oben, und den Hahn öffnet.

Ein besonderer Vorteil des Gerätes besteht darin, daß man mit derselben Substanz mehrere Ausschüttelungen ausführen kann, ohne daß man die auszuschüttelnde Flüssigkeit wie beim Scheidetrichter erst herausläßt.

Da das Reagensglas für viele Fälle der organischen Chemie dient, dürfte es von praktischer Bedeutung sein.

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

**W. M. Hartmann.**

**Molybdän, Wolfram.** In den Gesteinen der Erde ist neben den Hauptbestandteilen Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd wahrscheinlich auch der größte Teil der anderen Elemente enthalten, aber teilweise in so geringer Menge, daß erst ein Anreicherungsverfahren unter Verwendung großer Substanzmengen die Möglichkeit bietet, diese minimalen Beimengungen analytisch zu erfassen.

G. v. Hevesy und R. Hobbie[1]) beschäftigten sich in diesem Sinne mit der Ermittlung des Molybdän- und Wolframgehaltes von Gesteinen. Die Gesteine wurden nach verschiedenen Vorproben schließlich mit Natriumhydroxyd in Reinnickeltiegeln aufgeschlossen, deren Gehalt an Wolfram und Molybdän weniger als $10^{-4}$ *g g* betrug. Versuche, die anwesenden Mo- und Wo-Mengen in der abgeschiedenen Kieselsäure quantitativ anzureichern schlugen fehl, weil immer Molybdän in der Waschflüssigkeit (Salzsäure) nachzuweisen war. Auch eine Extraktion der abgeschiedenen Kieselsäure mit Salzsäure, Ammoniak und selbst Kalilauge gab keine quantitative Ausbeute, weil das Kieselsäuregel immer beträchtliche Teile von Molybdän und Wolfram zurückhielt. Dasselbe war der Fall, wenn Molybdän und Wolfram mit Phosphorsäure und Oxalsäure in Komplexe übergeführt wurden. Auch mit absolut

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **212**, 134 (1933).

alkoholischer Salzsäure, die auf Molybdän- und Wolframsäure stark lösend wirkt, konnte aus der scharf getrockneten Kieselsäure nur ein Teil des anwesenden Molybdäns und Wolframs wiedergewonnen werden. Bessere und zuletzt einwandfreie Ergebnisse wurden schließlich mit einer Destillationsmethode erzielt. Die synthetische, mit Wolfram- und Molybdänsäure versetzte Natriumsilicatlösung wurde mit Salpetersäure zersetzt, dann schwach ammoniakalisch gemacht, mit Bleinitratlösung im Überschuß versetzt und filtriert. Der nicht ausgewaschene und bei 110° C getrocknete Rückstand wurde hierauf bei 500° C im HCl-Strom erhitzt und das Sublimat in Wasser aufgefangen. In dieser wäßrigen Lösung bestimmten die Verfasser dann Wolfram und Molybdän als Trioxyde. Die Resultate waren aber noch nicht befriedigend. Teilweise war Blei mitsublimiert, oder auch die Kieselsäure war beim Trocknen so stark zusammengebacken, daß der HCl-Strom nicht fähig war, diese Elemente zu erfassen. Das Blei wurde deshalb durch Barium ersetzt und die Schrumpfung des Kieselsäuregels durch Acetonzusatz möglichst verhindert.

Versuche mit einer Substanz, die neben Eisen und Aluminium noch die übrigen Bestandteile eines Gesteins enthielt, zeitigten dann die nachfolgenden befriedigenden Ergebnisse.

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Grundmischung in *g* . . | 30 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| $WO_3$ und $MoO_3$ in *g* . . | 0,2335 | 0,0144 | 0,0040 | 0,0042 | 0,0037 |
| $WO_3$ und $MoO_3$ in % der Grundmischung . . . | 0,785 | 0,036 | 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Auswage in *g* . . . . . | 0,2330 | 0,0140 | 0,0008 | 0,0040 | 0,0032 |
| Differenz in *mg* . . . . | — 0,5 | — 0,4 | — 3,2 | — 0,2 | — 0,5 |

Nach dem endgültigen Verfahren wurden die fein gepulverten Gesteine mit Natriumhydroxyd aufgeschlossen, der Schmelzkuchen wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, um die Carbonate zu zersetzen. Wolfram und Molybdän wurden mit Wasserstoffsuperoxyd zur 6wertigen Stufe oxydiert. Nach Zugabe von überschüssiger Bariumchloridlösung wurde mit Natriumhydroxydlösung gefällt, sofort filtriert und der Filtrationsrückstand durch mehrmaliges Verrühren mit Aceton und Filtrieren entwässert. Darauf brachte man ihn noch acetonfeucht in ein Supremaxrohr, verdrängte die Luft im Rohr durch Chlorwasserstoff und heizte langsam an, bis alles Aceton abdestilliert war. Dieses wurde in einer mit Schliff angeschlossenen Vorlage aufgefangen und nach Beendigung der Destillation abgelassen. Erst dann wurde der Chlorwasserstoff durch einen Chlorstrom ersetzt und die Temperatur des Rohres langsam auf 600° C gesteigert. Vorzeitiges Einleiten von Chlor kann wegen der Reaktion mit Acetondampf zu heftigen Explosionen führen. Das gesamte, neben dem Wolfram und Molybdän große Mengen

von Eisen und Aluminium enthaltende Sublimat wurde in Salzsäure gelöst und das Molybdän nach Zusatz von etwas Kupferlösung als Sulfid gefällt. Die abfiltrierten Sulfide wurden wieder in Lösung gebracht, das Kupfer elektrolytisch entfernt und das Molybdän dann, wie nachstehend beschrieben, colorimetrisch bestimmt. Das wolframhaltige Filtrat wurde alkalisch gemacht, eingetrocknet und das Wolfram in diesem Rückstand röntgenologisch bestimmt. Nach Beendigung der Arbeit wurde noch eine Veröffentlichung von F. Feigl und P. Krumholz[1]) bekannt, nach der die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Wolfram bei Abwesenheit von Molybdän möglich ist.

Für die colorimetrische Bestimmung des Molybdäns, die in einem Autenrieth-Königsberger-Keilcolorimeter ausgeführt wurde, erwies sich die bekannte Xanthogenatreaktion wegen ihres ungleichmäßigen Auftretens als nicht zuverlässig genug. Gut eignete sich die Reaktion mit Phenylhydrazin-Schwefelsäure nach E. Montignie[2]), bei der ein beständiger und klar in Wasser löslicher roter Farbstoff entsteht. Die Methode wurde mit synthetischen Lösungen nachgeprüft. Bei passender Wahl der Keilflüssigkeit und sorgfältiger Bereitung einer farblosen Reagenslösung lassen sich mit Leichtigkeit genaue Bestimmungen von 0,05—5 *mg* Molybdän ausführen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Untersuchungsergebnisse einer Reihe von Gesteinen und Gesteinsmischungen nach dem geschilderten Verfahren angeführt.

| Gesteinsart | Einwage *g* | W-Menge *g/g* | Mo-Menge *g/g* |
|---|---|---|---|
| Mischung von 7 Begleitgesteinen des Erzganges einer Zinnwalder Zinngrube . . . . . | 26,12 | — | $7 \times 10^{-4}$ |
| Mischung von 4 Gangerzen derselben Grube . . . . . | 30,08 | — | $3{,}9 \times 10^{-3}$ |
| Mischung von 6 Gangerzen einer Zinngrube in Otjimbojo (Südwestafrika) . . . . . | 16,88 | — | $1{,}4 \times 10^{-3}$ |
| Mischung von 6 Gangerzen einer anderen Zinngrube daselbst . . . | 16,56 | — | $1{,}8 \times 10^{-3}$ |
| Saurer Schluchsee-Granit (Schwarzwald) . . . . . | 270 | $8{,}3 \times 10^{-5}$ | $1{,}2 \times 10^{-5}$ |
| Mischung von 282 Eruptivgesteinen | 210 | $6{,}9 \times 10^{-5}$ | $1{,}5 \times 10^{-5}$ |
| Mischung von 67 Gabbros und Noriten sehr verschiedener Herkunft . . . . . | 150 | $2{,}4 \times 10^{-5}$ | $0{,}3 \times 10^{-5}$ |

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **45**, 674 (1932); vergl. diese Ztschrft. **98**, 294 (1934). — [2]) Bull. soc. chim. de France [4] **47**, 128 (1930); vergl. diese Ztschrft. **86**, 390 (1931).

Die Verfasser geben dann noch eine Übersicht über die Häufigkeit des Vorkommens von Wolfram, Molybdän und einigen anderen seltenen Elementen in den verschiedensten Gesteinen und Meteoriten.

Die Verwendung von Cyclohexanol empfehlen L. C. Hurd und F. Reynolds[1]) an Stelle des Äthers bei der colorimetrischen Bestimmung des Molybdäns mit Stannochlorid und Kaliumrhodanid.

Die einschlägigen Versuche wurden genau nach den Angaben von L. H. James[2]) ausgeführt unter Verwendung von Cyclohexanol als Extraktionsmittel, das vor dem Gebrauch in Berührung mit einem Lösungsgemisch von Salzsäure, Stannochlorid und Kaliumrhodanid gestanden hatte. Zum Vergleich wurden dieselben Versuche mit Äther ausgeführt an einer ganzen Reihe von technischen Produkten und synthetischen Lösungen; immer wurden ausgezeichnete Resultate erhalten. Nur bei einem Ferrovanadin mit 0,72% Mo wurden 0,04% weniger gefunden (0,675%). Die untersuchten Molybdänkonzentrationen schwankten zwischen 0,005 und 0,72%.

Für die colorimetrische Schnellbestimmung des Molybdäns in Stählen geben L. Losana und M. Jarach[3]) die nachfolgende Arbeitsweise an.

Eine etwa 35 *ccm* fassende Bürette A trägt in ihrem Verschlußstopfen eine kleinere, etwa 10 *ccm* fassende Bürette B; das Ausflußrohr von A ist durch einen Gummischlauch mit einem Niveaugefäß verbunden. Man löst nun 1—2 *g* der Molybdänstahlprobe ebenso wie auch Vergleichsproben von Stählen mit bekanntem Molybdängehalt in einem Tiegel mit einem Gemisch aus 3 Teilen 70%iger Salzsäure und 1 Teil 50%iger Salpetersäure auf, dampft ein, nimmt mit konz. Salzsäure auf, bringt bezw. filtriert (wenn nötig) in einen 100 *ccm*-Meßkolben und füllt nach dem Erkalten zur Marke auf. 10 *ccm* der Stahllösung werden in die Bürette A gebracht, mit etwa 2 *ccm* konz. Salzsäure und 8 *ccm* eines Gemisches aus 4 Teilen Äthylacetat und 1 Teil Äther versetzt und durch Schütteln gemischt. Darauf fügt man 5 *ccm* 30%ige Natriumthiosulfatlösung zu, schüttelt wieder gut durch, gibt nochmals 5 *ccm* Thiosulfatlösung zu und läßt einige Zeit zur Trennung der Schichten stehen. Dann drückt man die obere, rot gefärbte Schicht mit Hilfe des Niveaugefäßes in die kleine Bürette B über und vergleicht mit der Stammlösungsschicht. Jede der befriedigend ausfallenden Bestimmungen dauert 30—40 Minuten.

Eine volumetrische Wolframbestimmung hat G. Dotreppe[4]) angegeben: Die eingeengte alkalische Wolframatlösung wird mit 60 *ccm* konz. Salzsäure aufgenommen, mit 9 *g* Zink in drei Anteilen versetzt, wobei die Luft durch eine Kohlendioxydatmosphäre ersetzt wird. Zu der von Farblos nach Rotbraun umgeschlagenen Lösung fügt man 10 *ccm* 30%iger Eisenammonalaunlösung, verdünnt mit 700 *ccm* Wasser.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 477 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 89 (1932); vergl. diese Ztschrft. **98**, 365 (1934). — [3]) Industria chimica **9**, 623 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1655 (1934). — [4]) Chim. et Ind. **25**, Sonder-Nr. 3 bis 173 (1931).

setzt 90 *ccm* 6 n-Schwefelsäure, 20 *ccm* 30%ige $MnSO_4$-Lösung und 5 *g* $Na_2HPO_4$ zu und titriert mit 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung.

Diese Methode gibt nach M. L. Holt[1]) keine gleichmäßigen und auch immer zu niedrige Werte. Die Reduktion des Wolframates ist anscheinend nie vollständig und der Endpunkt bei der Titration mit Permanganat wird verschleiert durch hellgelbe hydratische Wolframsäure, die sich vor der Titration beim Verdünnen der Lösung ausscheidet. Der Endpunkt ließ sich gut erkennen, wenn das Wolframat in Gegenwart einer kleiner Menge Phosphorsäure, die auf die Reaktion sonst ohne Einfluß ist, reduziert, und das nach Zusatz von Ferrialaun entstandene Ferro-Eisen mit Kaliumbichromat und Diphenylaminsulfonsäure titriert wurde. Aber auch hierbei wurden nur 80—93% des vorhandenen Wolframs wiedergefunden unter Zugrundelegung der durch Reduktion erfolgten Überführung von $WO_3$ in $W_4O_7$.

Für die Schnellbestimmung des Wolframs in Wolframiten empfehlen N. S. Ssingalowski und P. M. Porchunow[2]) Erhitzen des Wolframits im Chlorstrom bei 450° C, Ausspülen des gesamten Sublimates in die Vorlage, Kochen mit Salpetersäure, Abfiltrieren und Wägen der ausgeschiedenen Wolframsäure. Bei einer Einwage von 0,5 *g* soll man eine Genauigkeit von ± 0,5% erzielen. Versuche, das Wolfram auf dieselbe Weise im Scheelit zu bestimmen, ergaben weniger gute Resultate. Wolframabfälle lassen sich auf dieselbe Weise untersuchen, wenn man die Substanz vorher mit Salzsäure behandelt, um Eisen, Wismut und Kalk zu entfernen. W. M. Hartmann.

**Legierungen.** Das in Kupferlegierungen enthaltene Antimon kann man nach den Angaben von C. Fr. Miller[3]) colorimetrisch bestimmen.

Von der fein zerkleinerten Legierung löst man 5 *g* in einem Gemisch von 60 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) und 15 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) unter Erwärmen und dampft ein. Man nimmt mit 100 *ccm* Wasser auf, setzt 14 *g* Natriumhypophosphit zu, erwärmt ½ Stunde und filtriert das ausgeschiedene Kupfer ab. Das Filtrat versetzt man mit 2 *g* Natriumhypophosphit und 100 *ccm* Salzsäure, kocht 15 Minuten, setzt 10 *ccm* Benzol zu und schüttelt kräftig. Dadurch ballt sich das kolloidal ausgeschiedene Arsen zusammen; es wird abfiltriert. Das im Filtrat enthaltene Antimon wird auf einer Kupferfolie niedergeschlagen, durch Kochen mit Natriumsuperoxyd-Lösung abgelöst und das Kupfer durch Zinksulfid als Kupfersulfid ausgefällt und dieses abfiltriert. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, reduziert mit Schwefeldioxyd, dampft es auf 10 *ccm* ein, setzt 5 *ccm* einer 1%igen Lösung von Gummi arabicum und 50 *ccm* Wasser zu und leitet kurze Zeit Schwefelwasserstoff ein. Die durch das kolloidal gelöst bleibende Antimonsulfid entstehende Rotfärbung vergleicht man mit Teilen einer Brechweinsteinlösung von bekanntem Antimon-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 476 (1934). — [2]) Seltene Metalle (russ.) **2**, 35 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 424 (1934). — [3]) Chemist-Analyst **22**, 5 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1677 (1934).

gehalt, in welchen das Antimon ebenfalls in kolloidalem Zustand mit Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde.

Nach Besprechung der bekannten Methoden zur Bestimmung von Aluminium in Nickellegierungen, die teilweise recht zeitraubend und auch nicht immer genau sind, gibt R. C. Chirnside[1]) die folgende Methode an, nach der man eine zufriedenstellende Trennung durch einmalige Fällung erreicht.

Zu der kalten, schwach sauren Lösung der Nickellegierung gibt man eine konz. Lösung von Kaliumcyanid, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder verschwindet. Diese Lösung gießt man langsam und unter Umrühren in überschüssiges Ammoniak. Das ausfallende Aluminiumhydroxyd läßt man absitzen, filtriert es ab, wäscht es mit 2%iger Ammonnitratlösung aus, trocknet den Niederschlag, glüht und wägt ihn. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag ist immer weiß.

In Manganbronzen bestimmt J. Brinn[2]) in derselben Einwage das Blei als Bleisulfat, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und bestimmt es colorimetrisch, während er das Mangan zunächst mit Ammonpersulfat in Mangandioxyd überführt. Dieses wird in Lösung gebracht, mit Dinatriumhydrophosphat wieder ausgefällt und als $Mn_2P_2O_7$ zur Wägung gebracht. W. M. Hartmann.

**Eine Schnellbestimmung geringer Magnesiummengen in Gegenwart von Phosphorsäure** gelingt nach F. Thompson[3]) durch Bildung eines Farblackes mit Curcumalösung in Gegenwart von Natronlauge und Vergleich mit gleichzeitig angesetzten Stammlösungen, die ebenfalls Phosphorsäure enthalten.

Ein Teil der zu untersuchenden Lösung, die 0,2% konz. Salpetersäure oder Salzsäure und 0,02 — 0,04 *mg* Magnesium enthält, wird in einem 50 *ccm*-Neßlerrohr oder Meßkolben auf etwa 40 *ccm* verdünnt, mit 2 *ccm* starker Glycerinlösung und 4 Tropfen alkoholischer Curcumalösung versetzt und durchgemischt. Dazu gibt man 5 *ccm* 4 n-Natronlauge, füllt zur Marke auf und schüttelt gut um. Als Vergleichslösung benutzt man eine Auflösung von 0,203 *g* $MgSO_4 . 7 H_2O$ und von 0,1 bis 0,4 *g* Tricalciumphosphat in Wasser und 2 *ccm* konz. Salpetersäure, die zum Liter aufgefüllt wird. Eisen und Borate, die stören, müssen vorher entfernt werden. W. M. Hartmann.

**Titan.** Die Darstellung von reinem Titandioxyd und seine Verwendung als Titersubstanz bei der volumetrischen Bestimmung des Titans.

Bei der volumetrischen Titanbestimmung werden oft zu niedrige Resultate erhalten, wenn die Maßflüssigkeiten auf Titansäure eingestellt werden, die nicht ganz rein ist. Man vermeidet diese Fehlerquelle, wenn man nach W. W. Plechner und J. M. Jarmus[4]) die mit anerkannt

[1]) Analyst **59**, 278 (1934). — [2]) Chemist-Analyst **22**, 14 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1222 (1934). — [3]) Ind. Chemist chem. Manufacturer **10**, 142 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1654 (1934). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 447 (1934).

reinem Titandioxyd hergestellte Titerlösung auf die gleiche Weise reduziert wie die Analysenlösung und den Wirkungswert der Titerlösung mit der zu verwendenden Maßflüssigkeit direkt ermittelt.

Zur Darstellung reinen Titandioxyds destilliert man rohes TitanIV-chlorid in einem Destillationsapparat, dessen Verbindungsstellen zweckmäßig mit Glaswolle anstatt mit Korken oder Stopfen gedichtet sind. Anwesenheit von überflüssigem Chlor verhindert ein Mitübergehen flüchtiger Eisenverbindungen. 500 *ccm* des zwischen 135 und 138° C siedenden Anteils gießt man langsam unter kräftigem Umrühren in 1500 *ccm* Wasser, das von außen mit kaltem Wasser abgekühlt wird. Man arbeitet mit Gummihandschuhen unter einem Abzug. Zur fast völligen Verhütung des Rauchens kann man auch das TitanIV-chlorid auf 1500 *g* reines zerkleinertes Eis gießen. Es entsteht eine klare Lösung mit etwa 15% Titandioxyd. Von dieser Lösung reduziert man 100 *ccm* auf elektrischem Wege oder mittels Stangenzinks so weit, daß etwa 3 *g/l* reduziertes Titandioxyd vorhanden sind, weitere 400 *ccm* reduziert man nur bis zu einem Gehalt von 0,5 *g/l* an reduziertem Dioxyd. Bei dieser Reduktion wird etwa noch vorhandenes Eisen in die 2wertige Form übergeführt und dadurch bei der Hydrolyse am Mitfallen verhindert. Auch Oxalsäure verhindert das Ausfallen von Eisen. Man gießt die 100 *ccm* an der Farbe kenntliche, stark reduzierte Lösung tropfenweise in eine kochende Lösung von 5 *g* Oxalsäure in 3,5 *l* Wasser und anschließend die 400 *ccm* schwach reduzierte Lösung tropfenweise im Zeitraum einer Stunde unter fortgesetztem Kochen und hält noch ½ Stunde länger am Rückflußkühler im Kochen. Den Niederschlag läßt man absitzen, dekantiert die überstehende Flüssigkeit ab, rührt mit Wasser, das 20 *ccm* konz. Schwefelsäure in 4 *l* enthält, wieder auf, filtriert und wäscht den Niederschlag mit heißem destillierten Wasser chlorfrei. Darauf entwässert man ihn durch Glühen bei etwa 900° C. Die Ausbeute beträgt etwa 99%. Bei der spektroskopischen Prüfung enthielt das so gereinigte Titandioxyd als einzige Verunreinigung nur noch 0,001—0,01% Natrium, das während des Trocknens und Glühens hineingekommen war und durch mehr Sorgfalt beim Arbeiten vermieden werden kann.

Von diesem reinen Titandioxyd wägt man genau 0,2 *g* in ein Becherglas, setzt 10 *g* Ammonsulfat und 20—30 *ccm* Schwefelsäure zu und kocht bis alles gelöst ist. Die Lösung wird dann nach dem Abkühlen auf 125 bis 150 *ccm* verdünnt, durch Passieren eines Jones-Reduktors auf gebräuchliche Weite reduziert und mit Ferriammonsulfatlösung (30 *g* Ferriammonsulfat + 300 *ccm* Wasser + 10 *ccm* Schwefelsäure) unter Verwendung von Ammonrhodanid als Indikator titriert. Weitere Titerstellungen erübrigen sich bei dieser empirischen Arbeitsweise.

Die colorimetrische Bestimmung der Titansäure in natürlichen Phosphaten ist mit Fehlerquellen behaftet, die man nach einer einfachen Aufschlußmethode beheben kann. S. N. Rosanow und Walentina Alexandrowna Kasarinowa[1]) haben verschiedene

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **35**, 223 (1934).

Aufschlußmethoden nachgeprüft. die bei der Analyse von Phosphaten Verwendung finden. und dabei festgestellt, daß in Phosphoriten beim Aufschluß mit Königswasser, Schwefelsäure oder nach der Methode von Ciotschine[1]) überhaupt kein Titan nachzuweisen war. In Apatiten fanden sie nur einen Bruchteil des vorhandenen Titans. Diese Minderbefunde dürften auf die Anwesenheit von zu viel Phosphorsäure und hauptsächlich von Fluor zurückzuführen sein. Spuren von Fluor verblassen schon die Titanreaktion mit Wasserstoffsuperoxyd, und die Anwesenheit von 150 *mg* $P_2O_5$ und mehr macht die Reaktion weniger intensiv.

Beim Aufschluß mit Flußsäure wird das Phosphat mit Schwefelsäure und Flußsäure bis zum vollständigen Aufschluß erhitzt, dann der größte Teil der Schwefelsäure abgeraucht. Nach Zusatz von Schwefelsäure wird das Abrauchen noch zweimal wiederholt, aber nicht bis zur Trockne. Nach dem Abkühlen wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und filtriert. Ungelöst bleibt hier Calciumsulfat, das aber kein Titan zurückhält. Bei Apatiten ist nun die Titanbestimmung möglich. wenn der Vergleichslösung die gleiche Menge Phosphorsäure zugesetzt wird. Bei Phosphoriten entsteht eine Lösung, die durch organische Substanzen eine dunkle Färbung zeigt, die erst auf umständliche Weise beseitigt werden muß. Aus diesem Grunde sind die Verfasser zu dem Schmelzaufschluß mit Natriumcarbonat übergegangen. Beim Ausziehen der Sodaschmelze mit heißem Wasser gehen alle störenden Körper, wie Fluor, Phosphorsäure, Vanadin usw. in Lösung, während sämtliches Titan als Natriumtitanat ungelöst zurückbleibt.

Man schmelzt 0,5—1 *g* feinst geriebene Substanz im Platintiegel mit der 6fachen Menge Natriumcarbonat gut durch und stellt den noch glühenden Tiegel auf $^3/_4$ seiner Höhe in kaltes Wasser. Der Schmelzkuchen zieht sich dadurch zusammen, wird rissig und läßt sich leicht aus dem Tiegel entfernen. Der Schmelzkuchen wird in einer Porzellanschale mit heißem Wasser behandelt und bis zum nächsten Tag stehen gelassen, dann filtriert man, wäscht mit heißem Wasser aus und löst den Rückstand mit heißer, 5%iger Schwefelsäure zu einem bestimmten Volumen auf und colorimetriert. Hier kann aber der Fall eintreten, daß die noch vorhandene Kieselsäure etwas Titan zurückhält, das der Bestimmung entgehen würde. Man schmelzt deshalb besser den mit Wasser ausgezogenen, das Natriumtitanat enthaltenden Rückstand im Plantintiegel mit 3—4 *g* $K_2S_2O_7$ bei kleiner Flamme, löst den Schmelzkuchen nach dem Erkalten in heißer, 5%iger Schwefelsäure auf, filtriert wenn nötig, setzt 2 *ccm* 3%ige Wasserstoffsuperoxyd-Lösung zu und bringt in einem Meßgefäß auf Volumen (100 *ccm*). Sollte die schwefelsaure Lösung durch Eisen gefärbt sein, so gibt man vor dem Auffüllen einige Tropfen Phosphorsäure (D 1,38) zu.

Die Vergleichslösung bereiten die Verfasser mit reinstem umkrystallisierten Kaliumtitanfluorid. Man raucht 3 *g* des bei 105° C

[1]) So wird in der Abhandlung zitiert. Es dürfte sich wohl um die Methode von J. Ciochina, diese Ztschrft. **73**, 40 (1928) handeln.

getrockneten Salzes (= etwa 1 *g* $TiO_2$) in einer Platinschale wiederholt mit Schwefelsäure ab, um sicher die letzte Spur Fluor zu entfernen, und gießt nach dem Abkühlen zu der nicht ganz trocknen Salzmasse 5%ige Schwefelsäure und 0,5—1 *g* Ammonsulfat und erwärmt gelinde bis zur vollständigen Auflösung. Diese Lösung bringt man mit 5%iger Schwefelsäure auf 100 *ccm* und bestimmt in einem Teil dieser Lösung die Titansäure. Mit dieser Lösung stellt man dann die Vergleichslösung her, von der 1 *ccm* ungefähr 1 *mg* $TiO_2$ entspricht, indem man nach Zusatz von etwas Phosphorsäure und Wasserstoffsuperoxyd mit 5%iger Schwefelsäure auf 100 *ccm* auffüllt.

Die zu untersuchende Lösung soll annähernd denselben $TiO_2$-Gehalt aufweisen wie die Vergleichslösung, wenn nötig verdünnt man sie. Am besten lassen sich die strohgelben Färbungen vergleichen, die mit 1—3 *mg* $TiO_2$ in 100 *ccm* entstehen.

Die Verfasser haben eine größere Anzahl Phosphorite russischer Herkunft untersucht und darin 0,03—0,36% $TiO_2$ neben 15—38% $P_2O_5$ gefunden. Apatit (Nephelingestein) von Chibiny enthielt dagegen 0,25 bis 2,73% $TiO_2$ bei 9—36% $P_2O_5$, der Gehalt an $TiO_2$ kann aber bis zu 7% betragen. W. M. Hartmann.

## III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

**L. Fresenius. O. Frhr. v. Lupin.**

**Literatur.** K. Bernhauer, Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik. Verlag von Julius Springer, Berlin 1934. Preis brosch. RM. 4.80.

Vorliegende neue Anleitung zur Darstellung organischer Präparate soll dem jungen Chemiker das Einarbeiten erleichtern und ihn allmählich vom Praktikumsbetrieb zu eigener wissenschaftlicher Arbeit führen. Sie enthält erprobte Arbeitsvorschriften und geht mehr als andere ähnliche Bücher auf apparative Fragen ein. Halbmikro- und Mikromethoden sind eingehend berücksichtigt.

F. Mayer, Chemie der organischen Farbstoffe. 3. Auflage, II. Band: Natürliche organische Farbstoffe. Verlag von Julius Springer Berlin 1935. Preis geb. RM. 24.80.

Die bekannte „Chemie der organischen Farbstoffe" ist, wie bereits bei Besprechung des I. Bandes der 3. Auflage[1]) erwähnt, diesmal in zwei Bänden erschienen, von denen der jetzt vorliegende zweite die natürlichen Farbstoffe behandelt. Eine Durchsicht des Bandes zeigt, welche außerordentlich großen Fortschritte die Erforschung der natürlichen Farbstoffe gemacht hat. F. Mayer hat es in gewohnter Weise verstanden, dieselben klar und übersichtlich darzustellen und überall auch ein Bild von der Entwicklung der Erforschung der einzelnen Farbstoffe zu geben.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **98**, 145 (1934).

L. Zechmeister, Carotinoide. Verlag von Julius Springer, Berlin 1934. Preis geb. RM. 29.40.

Eine weitere Vorstellung von den großen Fortschritten der Arbeit auf den Gebieten der natürlichen Pflanzenfarbstoffe bietet dieses nur den Carotinoiden gewidmete Buch. Es ist aus einem Beitrag des Verfassers zum Handbuch der Pflanzenanalyse von G. Klein hervorgegangen und behandelt die Entwicklung bis in die letzte Zeit hinein unter Beigabe eines eingehenden Literaturverzeichnisses.

H. Appel, Die Dreikohlenstoffzucker und ihre biologische Bedeutung. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Neue Folge, Heft 23. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1934. Preis geh. RM. 3.20.

Die neuerdings erkannte Bedeutung der Triosen für biologische Vorgänge hat zur Bearbeitung der vorliegenden Zusammenstellung, ihrer chemischen Eigenschaften und der Darstellungsmethoden geführt, auf die wir hinweisen. L. Fresenius.

## 2. Qualitative und quantitative Analyse.

**Kohlenhydrate.** In einem vorläufigen Bericht behandeln V. J. Harding, Th. F. Nicholson, G. A. Grant, G. Hern und C. E. Downs[1]) analytische Methoden für die einzelnen Kohlenhydrate. Die Bakteriologen sind lange vertraut mit der spezifischen Wirkung von Bakterien, Schimmelpilzen und Hefen auf Kohlenhydrate. Zu ihrer Identifizierung bediente man sich der Bildung von Säure oder Gas durch die genannter Lebewesen. Zu nennen sind die Arbeiten von A. Castellani und F. E. Taylor[2]) und A. I. Kendall[3]). Aber keines der Verfahren ist einer allgemeinen Anwendung fähig.

In den letzten Jahren führte sich besonders die Bäckerhefe zur Bestimmung des „fermentativen Zuckers" bei denjenigen Forschern ein, die mit tierischen Geweben und Flüssigkeiten arbeiteten. Alma Hiller, G. C. Linder und D. D. van Slyke[4]), Eagle[5]), M. Somogyi[6]) und A. L. Raymond und J. G. Blanco[7]) beschäftigten sich mit dieser Frage. Aber gerade durch die Arbeiten von V. J. Harding und G. A. Grant[8]), die fanden, daß Galactose quantitativ durch Bäckerhefe aus Lösungen entfernt wird, kam man der Möglichkeit, Kohlenhydrate durch spezifische Reaktionen zu erkennen, näher.

In analytischer Beziehung muß die reduzierende Kraft der zu untersuchenden Lösung vor und nach der Behandlung mit Hefe oder Bakterien erfolgen. Irgend eine Kupfer- oder Ferricyanidlösung kann zu diesem Zweck verwendet werden. Die Verfasser verwenden schon seit über 1 Jahr eine Kupfersalzlösung, die aus folgenden zwei Komponenten besteht:

---

[1]) Transactions of the Royal Society of Canada [3] **26**, 33 (1932). — [2]) Brit. M. Journ. **1**, 183 (1916); **2**, 855 (1917); Biochem. Journ. **16**, 655 (1922). — [3]) Journ. Infec. Dis. **32**, 362, 369 (1923). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **64**, 625 (1925). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **71**, 481 (1927). — [6]) Journ. of Biol. Chem. **75**, 33 (1927). — [7]) Journ. of Biol. Chem. **79**, 649 (1928). — [8]) Journ. of Biol. Chem. **94**, 529 (1931).

| | | |
|---|---|---|
| A. Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$) . . . . | 13,0 *g/l* | |
| B. Seignettesalz . . . . . | 24,0 *g/l* | Die Salze einzeln in kleinen Mengen Wasser lösen, die Lösungen mischen und das Gemisch auf 1 *l* auffüllen. |
| Soda sicc. . . . . | 40,0 *g/l* | |
| Natriumbicarbonat . . . . . | 50,0 *g/l* | |
| Kaliumjodat . . . . . | 1,4 *g/l* | |
| Kaliumoxalat . . . . . | 36,8 *g/l* | |

Gleiche Teile A und B werden zum Gebrauch gemischt. Bei heißem Wetter wurde nach einer Woche eine beträchtliche Abnahme der oxydierenden Kraft festgestellt. Die Lösung wird gegen eine Standard-Glucoselösung eingestellt.

2 *ccm* des Gemisches (A + B) werden mit 2 *ccm* Zuckerlösung in einem $1.5 \times 15$ *cm* messenden Probierrohr vermischt; dieses wird lose mit Baumwolle verschlossen und 10′ in einem stark kochenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen auf 30—35° C fügt man 2 *ccm* einer 1%igen Kaliumjodidlösung und 2 *ccm* n-Schwefelsäure zu. Nach Durchschütteln und 1—2 Minuten langem Stehen wird das überschüssige Jod mit 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung zurücktitriert. Als Indikator dient eine 1%ige Stärkelösung in einer gesättigten Lösung von Phenolrot. Nebenher geht ein Blindversuch mit 2 *ccm* Wasser an Stelle der Zuckerlösung.

Die Zuckerlösung soll nicht mehr als 20 *mg* Zucker in 100 *ccm* enthalten. Die Thiosulfatlösung ist gegen reinen Zucker einzustellen und kurvenmäßig festzulegen. Durch die Zweiteilung der Lösung im Gegensatz zur Vorschrift von Spannuth und Power[1]) wird eine gute Haltbarkeit erzielt. Arbeitet man mit Hefen oder Bakterien, so sind diese vorher durch Zentrifugieren zu entfernen. Die Flüssigkeit selbst kann dann zur Bestimmung verwendet werden.

Aus einer großen Anzahl von Versuchen mit verschiedenen Bakterien und Hefen wurden folgende vier Typen als am besten geeignet befunden.

Proteus vulgaris. Wächst auf neutraler Peptonfleischbrühe mit nachfolgendem neutralen Glucose-Agar. 24—36 Stunden.

Monilia krusei (Castellani). Wächst auf saurer Phosphat-Glucose-Fleischbrühe ($p_H$ 5,3), gefolgt von neutralem Glucose-Agar, 24 bis 36 Stunden.

Saccharomyces marxianus. Wie Monilia krusei, aber 96 Stunden.

Monilia tropicalis (Castellani). Wie Monilia krusei.

Die Kulturen auf dem Agar werden mit einem Strahl kalten Wassers in ein Zentrifugenglas gespült, zentrifugiert und so lange ausgewaschen, bis alle reduzierenden Stoffe entfernt worden sind. Nur Proteus verlangt eine schnell laufende Zentrifuge. Schließlich wird eine 50%ige (naß gewogen) Aufschlemmung in Wasser verwendet.

Die folgende Tabelle zeigt deutlich den Grad der Abnahme der oxydierenden Wirkung durch die Tätigkeit der vier Reagenzien auf verschiedene Zucker:

[1]) Journ. of Biol. Chem. **93**, 343 (1931).

| | Menge der 50 %igen Suspension | Zeit | Glucose | Fructose | Mannose | Galactose | Maltose | Lactose | Saccharose | Arabinose | Xylose |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *ccm* | Min. | % Abnahme | | | | | | | | |
| Prot. vulg. . . . | 1,50 | 30 | 100 | 0 | 0 | 25 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Monilia krusei . | 1,00 | 30 | 100 | 100 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Sacch. marxianus | 1,00 | 30 | 100 | 100 | 100 | 100 | 0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| Monilia tropicalis | 1,00 | 20 | 100 | 100 | 100 | 41 | 100 | 0 | 5 | 0 | 0 |

Die genau abgemessene Menge der Suspension wird in ein trocknes Zentrifugenröhrchen pipettiert, das Wasser durch Abschleudern abgetrennt und die Innenseite getrocknet. Dann werden 10 *ccm* der Zuckerlösung hinzugefügt. Die Zuckerlösung soll nicht mehr als 1,5 *mg* Glucose oder 2 *mg* eines anderen Zuckers enthalten. Während der angegebenen Zeit wird das Röhrchen in ein Wasserbad von 38° C getaucht und der Inhalt gerührt. Die Hefe wird abgeschleudert und in der überstehenden Flüssigkeit wird der Zucker mit der Kupferlösung bestimmt.

Alle zur Bestimmung verwendeten Apparate müssen sorgfältig mit Wasser und Seife gereinigt werden und dann 3—12 Stunden mit Chromsäurelösung behandelt werden. Bei 100° werden die Apparate schließlich getrocknet. Die Apparate für die Kulturen werden bei 120°, die zu vergärenden Lösungen selbst durch Dampf von etwa 10 Atm. Druck sterilisiert.

Wie obige Tabelle zeigt, kann man mit Hilfe der vier biologischen Reagenzien, in Verbindung mit Säurehydrolyse, Glucose, Fructose, Mannose, Galactose, Maltose, Lactose und Saccharose bestimmen.

Glucose. Proteus vulgaris ist spezifisch bei Abwesenheit von Galactose. Ist Galactose anwesend, kann die Trennung durch Monilia krusei geschehen.

Fructose-Mannose. Monilia krusei wird spezifisch für Fructose bei Abwesenheit von Mannose.

Saccharose. Die Saccharose wird hydrolysiert mit 0,01 n-Salzsäure und mit 0,01 n-Natronlauge neutralisiert.

Galactose. Die Verfasser wendeten Saccharomyces marxianus als Reagens auf Galactose an. Glucose, Fructose und Mannose werden zuerst durch Monilia krusei entfernt.

Maltose. Wegen seiner starken Wirkung wurde Monilia tropicalis als Reagens gewählt. 0,5 *g* von Monilia tropicalis bauen 2 *mg* Maltose bei 38° in 8 Minuten ab. Wird Saccharomyces marxianus vor Monilia tropicalis verwendet, dann wird letzterer spezifisch für Maltose.

Lactose. Die Bestimmung dieses Zuckers ist am wenigsten befriedigend. Glucose, Fructose, Mannose, Galactose, Saccharose und Maltose werden zuerst durch Saccharomyces marxianus und Monilia tropicalis entfernt. Die restierende Flüssigkeit wird mit einem gleichen Volumen 2 n-Schwefelsäure unter Druck 1 Stunde lang behandelt. Man

neutralisiert die Säure mit festem Bariumcarbonat, filtriert und analysiert die Zucker nach der hier gegebenen Vorschrift. Die Lactose wird nur zu 72% hydrolysiert.

Schließlich führen die Autoren noch den Gang einer vollständigen Analyse an. Das Gemisch enthielt in 100 *ccm* Lösung je 10 *mg* Glucose, Fructose, Saccharose, Galactose, Maltose und Lactose.

| Gefunden wurden | | % | % |
|---|---|---|---|
| Glucose ..... | 9,76 *mg* | 97,6 | 95,4 |
| Fructose ..... | 10,17 „ | 101,7 | 101,1 |
| Saccharose ..... | 10,3 „ | 103,0 | 103,0 |
| Galactose ..... | 9,67 „ | 96,7 | 100,8 |
| Maltose ..... | 10,96 „ | 109,6 | 105,1 |
| Lactose ..... | 9,88 „ | 98,8 | 106,0 |

Für nähere Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

In einer sehr umfangreichen Experimentalarbeit behandelten Margrethe Sørensen und G. Haugaard[1]) die Anwendbarkeit der Orcinreaktion zur Bestimmung der Natur und Menge von Kohlenhydratgruppen in Proteinen. Zum Studium der Bausteine der Proteine ist es zuweilen wichtig und notwendig, die einzelnen Fraktionen zu charakterisieren. So deutet das Vorhandensein von Tryptophan oder Tyrosin auf bestimmte Proteine hin.

Da nun die sorgfältigst gereinigten Proteine beinahe alle die Reaktion nach Molisch geben, mußten auf alle Fälle viele Proteine eine oder mehrere Kohlehydrate als integrierenden Bestandteil in ihrem Molekül besitzen. Es lag nun der Gedanke nahe, den Gehalt an Kohlenhydraten als charakterisierendes Merkmal der verschiedenen Abbauprodukte der Proteine zu verwenden.

Zahlreiche Forscher wie S. Fränkel und C. Jellinek[2]), P. A. Levene und T. Mori[3]), H. Bierry[4]) und Cl. Rimington[5]) haben sich mit diesen Fragen beschäftigt, ohne aber bleibende Erfolge zu erzielen.

Verschiedene Farbenreaktionen haben für den qualitativen Nachweis Verwendung gefunden und wurden erst kürzlich auch teilweise mit zur quantitativen Bestimmung herangezogen.

J. Tillmans und K. Philippi[6]) haben auch verschiedene Methoden zur Bestimmung von Kohlenhydraten ausgearbeitet. Als beste Reaktion sehen sie diejenige mit Thymol oder Orcin und Schwefelsäure an. So verwendeten später sowohl Cl. Rimington[5]) als auch B. Lustig[7]) und Mitarbeiter die von Tillmans und Philippi[6]) beschriebene Orcinmethode zur quantitativen Bestimmung von Kohlenhydraten in Eiweißseren und ihren Fraktionen unter normalen und pathologischen Bedingungen.

---

[1]) Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **19**, 1 (1933). — [2]) Biochem. Ztschrft. **185**, 392 (1927). [3]) Journ. of Biol. Chem. **84**, 49 (1929). [4]) Compt. rend. soc. de biologie **99**, 1837 (1928); **101**, 1066 (1929); Compt. rend. **192**, 240 (1931). — [5]) Biochem. Journ. **23**, 430 (1929); **25**, 1062 (1931). — [6]) Biochem. Ztschrft. **215**, 36 (1929); vergl. diese Ztschrft. **84**, 472 (1931). — [7]) Biochem. Journ. **25**, 1062 (1931).

Margrethe Sørensen und G. Haugaard wählten nun unter den bestehenden Methoden diejenige von Tillmans und Philippi[1]) mit den Abänderungen, daß sie ein Stufenphotometer an Stelle eines gewöhnlichen Colorimeters verwenden, daß sie zum Vergleich eine Lösung desselben Kohlenhydrats, das möglicherweise in dem betreffenden Protein enthalten sein kann, verwenden und daß sie Zeitkurven aufstellen zur Charakterisierung der Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Kohlenhydrate.

Tillmans und Philippi[1]) geben folgende Vorschrift: 1 *ccm* der Eiweißlösung und 0,5 *ccm* einer 2%igen Orcinlösung [2 *g* kryst. Orcin in 100 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 + 3)] werden zu 15 *ccm* Schwefelsäure (9 *ccm* konz. Schwefelsäure + 6 *ccm* Wasser) hinzugefügt und nach dem Schütteln für 10—12 Minuten in einem stark siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch mit Schwefelsäure derselben Stärke auf 50 *ccm* aufgefüllt und nun die Farbe mit derjenigen einer Glucoselösung (1 *ccm* einer 0,04—0,01%igen Lösung) im Hehnercylinder verglichen.

Die Farbreaktion wurde nun auf ihre Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren geprüft. Eine Temperaturdifferenz von $\frac{1}{2}-1^0$ kann vernachlässigt werden. An Stelle von 0,5 *ccm* einer 2%igen Orcinlösung (s. o.) werden 2 *ccm* derselben Lösung zu 1 *ccm* Kohlenhydratlösung und 15 *ccm* Schwefelsäure zugefügt.

Die Schwefelsäurekonzentration ist von großer Wichtigkeit, und es muß peinlichst darauf gesehen werden, daß die Konzentration der Säure immer dieselbe ist. Die Verfasser wählen eine Mischung von 60 *ccm* konz. Schwefelsäure und 40 *ccm* Wasser und bestimmen den Gehalt titrimetrisch. Die fertige Schwefelsäure soll 14,30 *g* $H_2SO_4$ in 1000 *g* enthalten.

Auf Grund zahlreicher Versuche wurde folgendes Verfahren herausgebildet: 1 *ccm* der zu untersuchenden Lösung wird in einen 150 *ccm*-Erlenmeyerkolben pipettiert und mit 2 *ccm* 2%iger Orcinlösung und 15 *ccm* Schwefelsäure (6 + 4) versetzt. Das Gemisch wird für 5, 10, 15, 20, 25 oder 30 Minuten in einem Wasserbad auf 80° erwärmt, in Eiswasser abgekühlt und bis zur Bestimmung aufgehoben. Nur in den Fällen, in denen die Mischung nur kurze Zeit erhitzt wurde, muß die Bestimmung so bald als möglich ausgeführt werden. Bei 15 Minuten und länger kann die Probe im Dunkeln aufgehoben werden, ohne daß sich irgendeine Veränderung zeigt.

Ausschlaggebend für die Bestimmung ist auch die Eigenfarbe des Orcins, und es wurde festgestellt, daß verschiedene Sorten von „reiner" Schwefelsäure sehr voneinander abweichende Farbnuancen gaben. Weiter ist die Erhitzungsdauer von großer Wichtigkeit. Proteine geben im allgemeinen das Maximum der Färbung früher als Glucoselösungen [Tillmans und Philippi[2])], und die Färbungen weisen Differenzen auf. Die Ergebnisse von Versuchen unter sonst identischen Bedingungen,

[1]) Biochem. Ztschrft. **215**, 36 (1929); vergl. diese Ztschrft. **84**, 472 (1931). — [2]) a. a. O.

aber von verschiedener Erhitzungsdauer zeigten ein ganz charakteristisches Kurvenbild. Die Form der Kurve hängt nicht nur von der Natur und Konzentration der verwendeten Kohlenhydrate, sondern auch von den Konzentrationen des Orcins und der Schwefelsäure ab. Die Ergebnisse werden in Form von Zeitkurven graphisch dargestellt.

Nach diesen Bemerkungen über die Methodik und die Abhängigkeit der Ergebnisse von verschiedenen Faktoren, werden in den anschließenden Kapiteln die Untersuchungsergebnisse an Hand von zahlreichen Kurven bei Mono- und Polysacchariden dargestellt.

Zur Untersuchung der Monosaccharide wurden im Stufenphotometer die beiden Filter S 53 und S 43 verwendet. Die zur Bestimmung herangezogenen Zucker Glucose, Mannose, Galactose, Fructose, Sorbose, Arabinose, Xylose und Rhamnose zeigten wohl sehr verschiedene Kurvenbilder, die aber doch nicht immer ausreichten, um den betreffenden Zucker eindeutig festzulegen. Dazu waren die Unterschiede zu gering. Besonders zwischen Fructose und Sorbose ist sehr schwer eine Entscheidung an Hand der Kurven zu treffen. Einen ähnlichen Fall finden wir bei den Kurven für Arabinose und Xylose, während Rhamnose deutlich unterschieden ist.

In den sogenannten Verhältniskurven fanden nun die Verfasser ein brauchbares Mittel, um die verschiedenen Monosaccharide eindeutig festzulegen, auch in solchen Fällen, in denen die Zeitkurven eine weitgehende Übereinstimmung im Kurvenverlauf zeigen. Diese Verhältniskurven sind im Gegensatz zu den Zeitkurven unabhängig von der Konzentration der Kohlenhydrate. Diese Eigenschaft macht sie brauchbar zu einer vorläufigen Feststellung, welche Kohlenhydrate in der zu analysierenden Substanz vorhanden sind. Die Ordinaten werden erhalten durch Division der Extinktion für Filter S 43 in einer 10 *mm*-Küvette durch die Extinktion für Filter S 53 in einer 30 *mm*-Küvette; als Abszisse wird die Erhitzungsdauer aufgetragen. Bei sehr tiefen Farben ist es zweckmäßig, für die Messung der Extinktion bei Filter S 43 eine 5 *mm*-Küvette zu verwenden. Dabei wurde festgestellt, daß die Extinktion bei einer 5 *mm*-Küvette nicht gleich der Hälfte derjenigen bei einer 10 *mm*-Küvette ist, da die Eigenfarbe des Reagenses auch von Einfluß ist. Aus zahlreichen Versuchen wurde der Umrechnungsfaktor für die Extinktion bei der 5 *mm*-Küvette in diejenige bei der 10 *mm*-Küvette zu 1,85 bestimmt, er ist unabhängig von Natur und Konzentration der Kohlenhydrate.

Die gewonnenen Ergebnisse wurden nun auf zusammengesetzte Kohlenhydrate angewendet.

Als wichtigste und allgemein anwendbare Regel wurde bei den Di- und Trisacchariden festgestellt, daß die Gesamtfärbung sich aus der Summe der Farben für die Komponenten zusammensetzt.

Weiter wurde die Methode angewendet auf die zwei Polysaccharide Glykogen und Inulin. Die Auswertung der Kurven ergibt für Glykogen einen Glucosegehalt von 97%. Von Glucosiden wurden Amygdalin und Salicin untersucht. Der abgespaltene Zucker erwies sich zu 99.2% als

Glucose. Beim Salicin waren die erhaltenen Werte aber wesentlich höher als der Menge von 0,1 *mg* Glucose entsprechen würde. Dieser Fehler beruht darauf, daß der Salicylalkohol mit dem Orcin reagiert und daß dabei ein gelblicher Farbton auftritt. Mischt man aber Salicylalkohol und Glucose im richtigen Verhältnis, dann stimmen die Werte sehr gut überein, wie dies eine Tabelle zeigt.

Schließlich wurde noch die Methode daraufhin angewendet, die Natur und die Menge der in den Proteinen enthaltenen Kohlenhydrate festzustellen.

Zuerst muß an Hand von Zeitkurven und Verhältniskurven für die Filter S 53 und S 43 die Natur des Kohlenhydrates festgestellt werden. Ist man sich darüber im klaren, dann stellt man sich eine Lösung des entsprechenden Kohlenhydrats in der Konzentration her, daß angenähert gleiche Extinktionen gefunden werden. Beim Erwärmen muß beobachtet werden, daß die Proteine eine gewisse Zeit zur Hydrolyse benötigen.

Die Verfasser kommen zu Ergebnissen, die im folgenden kurz zusammengefaßt werden:

Hühnereiweiß. Es wurde ein 7fach umkrystallisiertes, nach einer früheren Vorschrift[1]) hergestelltes Hühnereiweiß verwendet und sein Gehalt an Mannose zu 1,71% bestimmt.

Serum-Albumin vom Pferd. Ein leichtlösliches, mehrere Mal umkrystallisiertes Produkt enthielt 0,47% Kohlenhydrate, bestehend aus gleichen Teilen Mannose und Galactose. Siehe auch H. Bierry[2]).

Pferdeserum-Globulin enthielt 1,82% Kohlenhydrate, zu gleichen Teilen aus Mannose und Galactose bestehend.

Casein enthielt 0,31% Galactose, aber keine Lactose. J. Tillmans und K. Philippi[3]) geben einen Gehalt von 0,36—0,55% Kohlenhydraten an.

Lactalbumin enthielt 0,44% Galactose, aber keine Lactose. J. Tillmans und K. Philippi[3]) fanden 1,3—1,5%.

Weizengliadin. In einem 14mal gereinigten Produkt wurden 0,20% Mannose gefunden. J. Tillmans und K. Philippi[3]) geben 0,6—0,74% an.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich nach den erhaltenen Resultaten die modifizierte Orcinmethode in Verbindung mit einem Stufenphotometer sehr gut eignet, besonders nach Einführung der Verhältniskurven, nicht nur die verschiedenen Kohlenhydrate für sich oder in Mischung qualitativ und quantitativ zu erfassen, sondern auch ihr Vorhandensein in Proteinen einwandfrei festzustellen.

In einer Arbeit, betitelt Nachweis gewöhnlicher Kohlenhydrate, verbreiten sich W. M. Dehn, K. E. Jackson und D. A. Ballard[4]) über ihre Versuche für einzelne Kohlenhydrate eindeutige

[1]) S. P. L. Sørensen und Margrethe Høyrup, Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **12**, 12 (1917). — [2]) Compt. rend. **192**, 240 (1931). — [3]) Biochem. Ztschrft. **215**, 50 (1929); vergl. diese Ztschrft. **84**, 472 (1931). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 413 (1932).

Reaktionen zu finden. Einleitend betonen sie, daß in „Mercks Reagenzienverzeichnis 1924" etwa 200 Reagenzien für Glucose angeführt seien. Andere Kohlenhydrate wie Fructose, Stärke, Mannose, Glykogen und Cellulose können durch eindeutige Reaktionen nachgewiesen werden, für andere wieder sind aber mehrere Möglichkeiten vorhanden. Manche Reagenzien sind nicht neutral und rufen daher sekundäre Effekte hervor. Hydrolyse, Karamelisierung, Carbonisierung kann durch Säuren hervorgerufen werden. Zeit und Temperatur spielen vor allem eine große Rolle. In diesem Zusammenhang weisen die Verfasser darauf hin, daß z. B. durch 85%ige Phosphorsäure in der Kälte nur Fructose schwarz wird, während beim 1 Minute langen Erhitzen Fructose, Saccharose und Inulin angezeigt werden. Alle Kohlenhydrate werden schließlich bei längerem Erhitzen geschwärzt. Manche Reagenzien wirken auf Kohlenhydrate oxydierend. Maltose wird leichter oxydiert von Nickeloxyd als Galactose, welche leichter von Silbernitrat oxydiert wird. In diesem Bericht können unmöglich alle in den einzelnen Tabellen angeführten Teste gebracht werden. Eine Beschränkung auf eine gewisse Auswahl ist also gegeben.

Im folgenden sind diejenigen Kohlenhydrate aufgeführt, welche durch eine einzige Reaktion nachgewiesen werden können.

1. Cellulose. Unlöslich in heißem Wasser, löslich in Schweitzers Reagens, Essigsäure, Essigsäureanhydrid und gewissen konz. Salzlösungen.

2. Stärke: Bläuung durch Jod. Verschwindet beim Kochen, kommt in der Kälte wieder.

3. Glykogen: Weinrote Farbe mit Jod. Charakteristische Farben treten auf, wenn Glykogen in verdünnter Salzsäure mit gewissen o-Dioxybenzolen erhitzt und die Lösung nachher ammoniakalisch gemacht wird, z. B. mit Brenzcatechin tiefbraunrote Färbung.

4. Dextrin: Rotviolett bis rotbraun mit Jod.

5. Pektin: Natriumchromat erhält die Farbe von Dichromat. Kalte 5%ige Kalilauge gibt helles Gelb.

6. Fructose: Mit verdünnter Kobaltchloridlösung erhitzt, abgekühlt und mit wenig Ammoniumhydroxyd versetzt, gibt eine violette bis purpurne Färbung.

7. Mannose: Violett bis purpur mit Heroin, bezw. Codein und 1%iger Schwefelsäure.

8. Maltose: Blau mit Kaliumferrocyanid (0,5%ige Lösung) und rotbraun mit Silbernitrat und verdünntem Ammoniak.

9. Rhamnose: Grün mit 5%iger ammoniakalischer Molybdatlösung.

Die anderen Kohlenhydrate benötigen zwei oder mehrere Reagenzien, wie diese in einer der Tabellen zusammengestellt sind.

Pentosan und pentosehaltige Kohlenhydrate kann man nachweisen mit:

Dischs Reagens (10%ige Lösung von Diphenylamin und Alkohol.

Davon 1 Vol. auf 4 Vol. Essigsäure und 5 Vol. Salzsäure). 30 Minuten auf 100° erhitzt, braun. Hexosen usw. blau.

Orcin (Zu 5 *ccm* gesättigter wäßriger Orcinlösung fügt man 50 *ccm* Salzsäure und verdünnt auf 90 *ccm*). 1 Minute auf 100°: blau.

Heroin und Codein: Gelb, bezw. rosa bis braunschwarz.

Phloroglucin gibt mit Arabinose und Xylose Sherryfarbe, beim Kochen aber auch mit Pektin, Gummi arabicum, Traganth.

V. Boulez[1]) behandelt in einer Arbeit einige Anwendungen der Veresterung in indifferenten Verdünnungsmitteln. Schon 1931[2]) wurden Resultate über die Veresterung von primären, sekundären oder tertiären Alkoholen oder anderen Körpern mit alkoholischen Funktionen veröffentlicht. Im Zusammenhang damit beanspruchen gerade jene Verbindungen großes Interesse, die vom volkswirtschaftlichen und technischen Standpunkt aus eine große Rolle spielen: die Kohlenhydrate. In der erwähnten Abhandlung wurden die Versuche auf das Glycerin ausgedehnt und Proben der Industrie wurden mit Hilfe der Esterifizierungsmethode in indifferenten Verdünnungsmitteln auf ihren Gehalt hin untersucht. Die Bestimmung wird kurz wie folgt ausgeführt: In einen 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben bringt man ungefähr 2 *g* Glycerin und 25 *ccm* Xylol, ungefähr die 6fache Menge des Glycerins an Essigsäureanhydrid und 0,8—1,0 *g* wasserfreies Natriumacetat. Es wird nun 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und der Inhalt schließlich gekühlt. Nach Zugabe von 50 *g* kaltem destillierten Wasser fügt man nach und nach etwas mehr Natriumbicarbonat zu als dem Essigsäureanhydrid entspricht. Nun wird in einem Scheidetrichter das Xylol von der wäßrigen Schicht getrennt, das Xylol mehrere Mal mit Wasser gewaschen und schließlich mit wasserfreiem Natriumacetat getrocknet. Eine genau abgewogene Menge der Xylollösung wird neutralisiert, mittels alkoholischer n-Natronlauge verseift und der Überschuß titriert[3]). Die eben beschriebene Methode wurde nun auf die Kohlenhydrate übertragen. Im Prinzip ist die Ausführungsweise dieselbe, nur die Mengenverhältnisse verschieben sich bei den einzelnen Kohlenhydraten: Saccharose, Glucose, Fructose, Maltose, Dextrin, Stärke.

Saccharose: 1—2 *g* Saccharose, 10fache Menge Xylol, 5—6fache Menge Essigsäureanhydrid und 0,5 *g* wasserfreies Natriumacetat werden 2 Stunden lang vorsichtig unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man 40—50 *g* Wasser und Bicarbonat zu. Das Xylol wird abgetrennt und ein Teil wird nach Zugabe von Alkohol mit n-Natronlauge auf dem Wasserbad verseift. Die Resultate deuten auf ein Octoacetat.

Glucose. 2 *g* Glucose, die 11fache Menge Xylol, die 6fache Menge Essigsäureanhydrid und 0,5 *g* wasserfreies Natriumacetat werden sehr vorsichtig 2 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Dann fügt man 50 *g* warmes destilliertes Wasser zu. Nach dem Abtrennen und Trocknen des Xylol-Glucoseacetat-Gemisches wird ein Teil mit n-alkoholischer Natronlauge nach Neutralisation verseift. Es entsteht ein Pentaacetat.

[1]) Ind. chim. belge [2] **4**, 197 (1933). — [2]) Bull. Fédérat. Industr. Chim. de Belgique Nr. 12 (1931). — [3]) V. Boulez, Rev. chim. ind. **42**, 2 (1933).

Fructose. Die Fructose ist sehr empfindlich. An Stelle von Xylol kann man Toluol nehmen. 1 *g* Fructose, die 20fache Menge Toluol, 10—11 *g* Essigsäureanhydrid und 0,5 *g* wasserfreies Natriumacetat werden auf dem Wasserbad bis zur Lösung erwärmt und schließlich 20 Minuten auf freier Flamme erhitzt. Nun fügt man 60 *g* Wasser und Bicarbonat zu, trennt das Toluol ab und verseift einen Teil wie oben. Die Fructose gibt ein Pentaacetat.

Maltose. 1 *g* Maltose, die 20fache Menge Xylol, die 10fache Menge Essigsäureanhydrid und 0,4 *g* wasserfreies Natriumacetat werden 1¼ Stunde auf dem Wasserbad und 15 Minuten auf direkter Flamme erhitzt. Nun fügt man Wasser und Bicarbonat hinzu und trennt das Xylol ab. Die Maltose liefert ein Acetat mit elf Acetatgruppen, sie enthält also elf Hydroxylgruppen.

Dextrin. In indifferenten Medien läßt sich Dextrin leicht verestern. 1 *g* Dextrin, 25 *ccm* Xylol, die 10fache Menge Essigsäureanhydrid und 0,5 *g* wasserfreies Natriumacetat werden vorsichtig 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Alles löst sich. Nach dem Abkühlen fügt man 150 *g* Wasser zu und erwärmt auf dem Wasserbad. Es bildet sich ein caseinähnlicher Niederschlag. Nach Absitzenlassen über Nacht gießt man die Flüssigkeit durch ein Filter und wäscht den Niederschlag 4—5mal mit warmem Wasser. Den an den Wänden hängenden Niederschlag löst man mit kochendem Alkohol heraus, denn das Acetat des Dextrins ist zum Unterschied von dem der Stärke in heißem Alkohol löslich. Auf dem Wasserbad verseift man das Acetat mit n-Lauge und titriert den Überschuß zurück. Der Verfasser hat bei Dextrin drei Hydroxylgruppen im Molekül $C_6H_{10}O_5$ des Dextrins gefunden.

Stärke. Die Versuche wurden an Kartoffelstärke ausgeführt. Da weder eine Druckflasche noch ein Autoklav zur Verfügung stand, wurde, um lösliche Stärke zu erhalten, wie folgt gearbeitet: Zu ungefähr 1,5 *g* Stärke wurden 20 *g* oder mehr destilliertes Wasser und 25 *ccm* Xylol hinzugefügt und das Ganze für 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Schließlich wurde noch 16 Stunden am Rückflußkühler auf freier Flamme erhitzt. Das Xylol wird im Scheidetrichter von der Stärkelösung abgetrennt und mit etwas heißem Wasser mehrere Mal nachgewaschen. Dann wird bis fast zur Trockne verdampft. (Ohne Xylol wird Stärke zerstört und es ist nicht möglich, sie in Lösung zu bringen.) Zu der so erhaltenen Stärke werden genau 25 *ccm* Xylol, die 8fache Menge Essigsäureanhydrid und 0,5 *g* wasserfreies Natriumacetat hinzugefügt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wird über freier Flamme am Rückflußkühler bis zur Lösung gekocht. Nach dem Erkalten fügt man 100 *g* warmes destilliertes Wasser hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad. Nach Stehen über Nacht filtriert man den Niederschlag ab. Nach Neutralisieren wird das Acetat mit n-Natronlauge verseift und der Überschuß zurückgemessen. Auf diese Weise wurden im Molekül Stärke ($C_{12}H_{20}O_{10}$) fünf Hydroxylgruppen gefunden. Dieser Befund ist ein Beweis dafür, daß in der Stärke nicht das Molekül des Dextrins vorhanden sein kann. Auch bei unlöslicher Stärke wurden fünf Hydroxylgruppen auf das kleinste Molekül $C_{12}H_{20}O_{10}$ gefunden.

Nun versuchte der Verfasser noch, ob es auf Grund der erhaltenen Erkenntnisse nicht möglich sei, mit Hilfe der oben beschriebenen neuen Analysenmethode Handelsprodukte, die Dextrine und Zucker enthalten, zu untersuchen.

Als Untersuchungsobjekt verwendete der Verfasser Glucosesirup, der ja neben Glucose noch Dextrin und etwas Maltose enthält.

Der Analysengang lehnt sich an den oben beschriebenen an. Das Xylol-Glucoseacetat-Gemisch wird abgetrennt, getrocknet und in einem Teil wird die Glucose bestimmt. Das unlösliche Dextrinacetat wird gesammelt, verseift und auf diese Weise das Dextrin bestimmt.

Es wurden folgende Werte erhalten:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Glucose ..... | 38,35% | 37,33% | 42,54% |
| Dextrin ..... | 48,77% | 48,01% | 45,10% |

Probe III auf andere Weise analysiert ergab 41,80% Glucose, also eine Differenz von 0,74%. Diese Differenz ist wohl auf die im Sirup enthaltene Maltose zurückzuführen.

Die umfangreiche Arbeit hat für die analytische Erfassung der Kohlenhydrate eine neue Methode geschaffen, die in ihrer Anwendung auf ein praktisches Beispiel recht brauchbare Werte zu liefern imstande ist.

O. Frhr. v. Lupin.

---

## IV. Spezielle analytische Methoden.

### 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

**C. von der Heide.**

**Wein.** G. Reif[1]) berichtet über den Nachweis von Sorbit bei Gegenwart von Dulcin und Saccharin. Er fand, daß Dulcin ($CONH_2 . NH . C_6H_4O . C_2H_5$, p-Phenetolcarbamid) mit Benzaldehyd und Schwefelsäure sich vereinigt zu einer Benzalverbindung des Dulcins, die sich gegen Aceton und Schwefelsäure ebenso verhält wie die Benzalverbindung des Sorbits und die sich ebenso wie Sorbit acetylieren läßt. Das Saccharin dagegen verursacht keine Schwierigkeiten: Es verbindet sich weder mit Benzaldehyd noch stört es die Reifsche Reaktion[2]) noch läßt es sich acetylieren.

Tatsächlich stört jedoch auch Dulcin den Sorbitnachweis nach Werder nicht, da es durch Kohle (Carbo animalis siccus oder C. medic. D. A. B. 6) völlig adsorbiert wird (ebenso verhält sich Saccharin). Schließlich gibt Reif nochmals genau alle Einzelheiten an, die bei der Ausführung seiner Reaktion beobachtet werden müssen, und zwar getrennt für größere und für kleinere Mengen an Benzalsorbit.

H. Kreipe[3]) berichtet über seine Erfahrungen mit der Farbreaktion mittels Acetons beim Nachweis des Benzalsorbits nach Reif. Es

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **66**, 408 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **62**, 82 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 463 (1932). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 426 (1934).

gelang ihm zunächst nicht, die Reifsche[1]) Reaktion mit Benzalsorbit zu erhalten. Bei genauer Einhaltung der gegebenen Vorschriften führte jedoch die Reifsche Reaktion zu einwandfreien Ergebnissen unter sehr erheblicher Zeitersparnis.

Sehr störend wirken bei der Reaktion kleinste Mengen von Hefen oder von Entfärbungskohle. Sehr sorgfältig muß selbstverständlich die Benzalverbindung mit Alkohol und Petroläther von anhaftendem Benzaldehyd gereinigt werden. Der gereinigte Niederschlag muß bei 75° getrocknet werden. Die Konzentration der Schwefelsäure muß genau eingehalten werden. Die Reaktion ist bei Einhaltung aller Bedingungen für Wein und Weinessige gleich gut brauchbar.

E. Vogt[2]) berichtet über das Sorbitverfahren zum Nachweis von Obstwein. Er stellte fest, daß er nach dem Werderschen Verfahren vereinzelt selbst in reinen Obstweinen Sorbit nicht auffinden konnte. Die Gründe hierfür suchte er zu ermitteln: Richtige Kohlenart (vorzuziehen ist medizinische Kohle Merck), Dauer des Erhitzens mit Kohle (nur aufkochen, nicht längere Zeit sieden lassen), Grad des Eindampfers (zu schwaches und zu starkes Eindampfen ist ungeeignet, der Rückstand muß Sirupdicke haben), Beschaffenheit des Benzaldehyds (darf keine Benzoesäure enthalten), Art des Vermischens des Weinrückstandes mit Benzaldehyd (kann nicht sorgfältig genug geschehen), Höhe der Temperatur (nicht sehr wichtig). Zusammenfassend scheint ihm auch nach Angaben des Schrifttums das Werdersche Verfahren noch nicht so ausgebaut, wie es ein zuverlässiges Verfahren der Weinchemie erfordere.

Demgegenüber wird das Verfahren von F. M. Litterscheid[3]) bei der Nachprüfung als einfacher und zuverlässiger befunden. Die Einhaltung peinlicher Vorsichtsmaßregeln, wie sie nach Werder notwendig sind, fällt hier fort. Zucker und Dextrine stören weit weniger als bei Werder.

Ferner wird der vorhandene Sorbit nach Litterscheid vollständiger und sicherer erfaßt als nach Werder, so daß das Litterscheidsche Verfahren vorzuziehen ist.

Der Schmelzpunkt kann weder beim Werderschen noch beim Litterscheidschen Verfahren mit Vorteil zur Erkennung des Sorbits dienen. Auch bei Litterscheid wird am besten das Kondensationsprodukt in die Acetylverbindung übergeführt. Wenn Vogt in der „Zusammenfassung" seiner Arbeit schreibt, daß zur Identifizierung des Sorbits auch die Bestimmung des Schmelzpunktes des gereinigten Chlortribenzalsorbits genügt, so scheint mir das dem von ihm im Abschnitt D Gesagten glatt zu widersprechen, wo er feststellt, daß bei 75% der Proben der Schmelzpunkt zwischen 190 und 200° (!) betrug, bei den andern teils niedriger, teils höher lag, so daß er schließlich selbst sagt: „(man) wird ..... vorerst noch an der Forderung nach Herstellung der ..... Hexaacetylverbindung festhalten müssen."

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **66**, 408 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 407 (1934). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **62**, 653 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 465 (1932).

E. Alexis[1]) schlägt für Nichtchemiker vor, den Restzucker in Rotweinen folgendermaßen zu bestimmen: 5 *ccm* Wein mischt man mit 2,5 *ccm* einer essigsauren Kochsalzlösung (15 *g* NaCl + 100 *ccm* Wasser + 20 Tropfen Essigsäure) und läßt 3 Minuten im kochenden Wasserbad. Dann kühlt man ab, neutralisiert genau mit Soda gegen Phenolphthalein, das man in fester Form zusetzt, füllt auf 30 *ccm* auf und nimmt davon 20 *ccm* in Arbeit. Hierzu gibt man 1 *ccm* 1,5% $Na_2CO_3$-Lösung (wasserhaltig oder wasserfrei?) und 20 *ccm* 0,01 n-Jodlösung. Nach 2 Stunden säuert man mit 5 Tropfen Salzsäure an, verdünnt mit Wasser auf 50 *ccm* und titriert mit 0,02 n-Thiosulfatlösung unter Stärkezusatz bis zur Entfärbung. Hat man n *ccm* 0,02 n-Thiosulfatlösung verbraucht, so enthält 1 *l* Wein (39,8 — n) . 135 *mg* Glucose (1 *ccm* = 0,4 *mg* Glucose).

J. Golse[2]) bestimmt den Kupfergehalt der Weine folgendermaßen: Zu 250 *ccm* Wein gibt man 5 *ccm* konz. Salzsäure und 10 *ccm* Sublimatlösung (entsprechend 0,1 *g* Hg), dann erhitzt man zum Kochen und trägt allmählich 5 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung ein. Man erhitzt 15—20 Minuten, bis sich der Niederschlag zusammenballt. Bleiben die Sulfide trotzdem kolloidal gelöst, so trägt man 1 *g* feingepulvertes Natriumchlorid ein und kocht nochmals auf.

Die Sulfide sammelt man auf einem Filter, wäscht sie mit heißem Wasser, trocknet das Filter und verascht es in einem Porzellantiegel; dabei hinterbleiben $Cu_2S$ und CuO. In den Tiegel gibt man einige Tropfen Salpetersäure und ebensoviel rauchende Salzsäure. Dann raucht man auf dem Wasserbad wiederholt mit 0,5 *ccm* Salzsäure ab. Der Rückstand ist $CuCl_2$.

Hierin bestimmt man das Kupfer a) titrimetrisch oder b) colorimetrisch.

a) Titrimetrische Bestimmung.

Den Cu-Niederschlag bringt man mit Salpeter- und Salzsäure zuerst in Lösung, dann gibt man genau 6 *ccm* einer 0,1 n-Natriumacetatlösung und 6,1 *ccm* Wasser hinzu, bringt 10 *ccm* der Lösung in einen etwa 60 *ccm* fassenden Scheidetrichter, gibt 1 *ccm* Pyridin, 5 *ccm* einer 0,5%igen Rhodankaliumlösung und 20 *ccm* Chloroform hinzu und schüttelt. Das Chloroform läßt man abfließen (es enthält das komplex gebundene Kupfer); durch noch zweimaliges Ausschütteln der wäßrigen Lösung mit je 10 *ccm* Chloroform wird das Kupfer völlig beseitigt. Die wäßrige Lösung wird verlustlos in eine Schale übergespült und auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. In einer zweiten Schale bringt man 5 *ccm* derselben Rhodankaliumlösung nach Zusatz von 5 *ccm* der 0,1 n-Natriumacetatlösung zur Trockne.

Um nunmehr in beiden Proben das Rhodan zu bestimmen, verfährt man folgendermaßen: Den Rückstand löst man in 5 *ccm* Wasser, versetzt mit 20 *ccm* Bromlauge [1 *ccm* Brom, 10 *ccm* Natronlauge (D 1,32—1,36), 0,2 *g* Kaliumjodid mit Wasser zu 200 *ccm* aufgefüllt]. Nach 15 Minuten gibt man 10 *ccm* 0,2 n-KJ-Lösung hinzu, schüttelt um und säuert mit 10 *ccm*

[1]) Ann. falsific. **26**, 609 (1933). — [2]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **71**, 24 (1933).

7%iger Salzsäure an. Dieses Gemisch spült man verlustlos in einen Erlenmeyerkolben von 250 *ccm*. Dann gibt man 25 *ccm* 0,05 n-Thiosulfatlösung hinzu und titriert mit einer 0,02 n-Thiosulfatlösung unter Stärkezusatz auf Farblosigkeit. Hat man beim Hauptversuch R, beim Vergleichsversuch r *ccm* 0,02 n-Thiosulfatlösung verbraucht, so ist in der angewendeten Menge Wein 0,1 (R—r) *mg* metallisches Kupfer vorhanden.

b) Colorimetrisches Verfahren.

Hier genügt es von 50 *ccm* Wein auszugehen. Man isoliert daraus das Kupfer wie bei a oder man gewinnt zuerst die Asche, die man in Salzsäure löst. Man verdampft zur Trockne, nimmt mit 5 *ccm* Wasser auf und zentrifugiert die Lösung. Vom Niederschlag gießt man ab und zentrifugiert noch 2mal mit je 2,5 *ccm* Wasser. Die vereinigten klaren Lösungen versetzt man mit 1 *ccm* Pyridin und zentrifugiert wiederum zur Trennung von abgeschiedenem Eisenhydroxyd. Die Flüssigkeit führt man unter sorgfältigem Nachspülen (2mal mit je 5 *ccm* Wasser) in einen Scheidetrichter über, gibt 1 *ccm* Rhodanammonlösung (1:5) hinzu und schüttelt mit 2 *ccm* Chloroform. Dabei geht das Kupfer als komplexe Rhodanverbindung in das Chloroform über. In einen zweiten Scheidetrichter gibt man 10 *ccm* Wasser, 1 *ccm* Pyridin, 1 *ccm* Rhodanlösung und 2 *ccm* Chloroform. Sodann gibt man steigende Mengen einer Kupfersulfatlösung hinzu, die so eingestellt ist, daß 100 *ccm* dieser Lösung 1 *mg* metallisches Kupfer enthalten. Dazu beginnt man mit dem Zusatz von 0,5 *ccm*, schüttelt tüchtig durch, setzt wieder 0,5 *ccm* zu und fährt so fort, bis schließlich das Chloroform eben so stark gefärbt ist, wie beim Versuch mit der Weinasche. Hat man n *ccm* Kupfervitriollösung verbraucht, so enthält der Wein 0,2 n *mg/l* metallisches Cu.

L. Benvegnin und E. Capt[1]) berichten über den Kupfergehalt von Mosten und Weinen schweizerischer Herkunft. Sie fanden in den 6 Jahren von 1928 bis 1933 auf einem mittelgroßen Traubenblatt 5,4 bis 8,5 *mg* metallisches Kupfer und in den 5 Jahren von 1928 bis 1932 in Weinen aus denselben Weinbergen 0,20—1,04 *mg/l* Cu. Durch Entschleimen werden nur etwa 2% des vorhandenen Kupfers aus den Mosten entfernt. Dagegen wird ein großer Teil des Kupfers (etwa 90%) durch die Gärung ausgeschieden, so daß sich im Wein sehr wenig, in der Hefe dagegen sehr viel Cu findet. In einem Großversuch fanden sich von dem gesamten Kupfer der Trauben (928,8 *g* Cu auf 1675 *kg*) 62,9% auf den Trestern, 1,3% in den Trubstoffen des Mostes, 26,2% in der dicken Hefe, 6,5% in der feinen Hefe und 3,1% im Wein.

Während 16 Weine Cu-Gehalte von weniger als 0,5—5,5 *mg/l* aufweisen (darunter 14 mit höchstens etwa 1 *mg/l*), enthielten vier andere Weine 15—45 *mg/l*.

Der Cu-Gehalt der Säfte, die als Süßmoste auf Flaschen gefüllt werden, nimmt nicht ab; bei der Filtration und bei der Pasteurisation der Moste wird Kupfer nicht ausgeschieden; im Gegenteil es besteht die Gefahr, daß, besonders bei stark geschwefelten Mosten, Cu aus den Apparaten aufgelöst wird.

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 25, 125 (1934).

Bestimmung des Kupfers im Most. Man verbrennt 50 *ccm* Most in einem 400 *ccm* Pyrexkolben, zuerst unter Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure mit konz. Salpetersäure, zuletzt mit Wasserstoffperoxyd.

Im Rückstand fällt man das Kupfer mit Schwefelwasserstoff; schließlich wird das Kupfer als Nitrat in ammoniakalischer Lösung colorimetriert.

Außer diesem Verfahren empfiehlt Benvegnin noch das Verfahren von Th. von Fellenberg[1]). Hierbei wird der Wein ebenfalls zuerst mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd aufgeschlossen. Das in der Asche des Rückstandes enthaltene Kupfer wird als Sulfid isoliert und dann in Sulfat übergeführt, aus dem man mit Glucose und alkalischer Seignettesalzlösung $Cu_2O$ abscheidet. Das Cuprooxyd wird in salzsaurer Kochsalzlösung gelöst, mit überschüssiger 0,01 n-Jodlösung versetzt, das überschüssige Jod mit überschüssiger 0,01 n-Thiosulfatlösung zurückgenommen und schließlich mit der Jodlösung bis zu Blaufärbung der Stärkelösung titriert. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

K. Bäßler und Fr. Trauth[2]) berichten über die Fällung des Mangans im Wein durch Ferrocyankalium. Sie zeigen, daß Mangan durch Ferrocyankalium gefällt wird, wahrscheinlich als $K_2MnFeCy_6$. Während Kupfer und Zink vor dem Eisen ausfallen, fällt das Mangan erst nach dem Eisen.

Ch. Bertin[3]) bestimmt die flüchtige Säure in stark geschwefelten Weinen in der Weise, daß er zunächst den Wein unter Rückflußkühlung ½ Stunde kocht. Dabei entweicht sowohl der größte Teil der freien als auch der gebundenen schwefligen Säure; den übriggebliebenen Teil der schwefligen Säure kann man mit wenig Wasserstoffperoxyd zerstören. Schließlich treibt man die flüchtige Säure in bekannter Weise über.

J. Hossack[4]) schlägt folgendes Verfahren zur Bestimmung der gesamten und nichtflüchtigen Säure vor:

50 *ccm* Wein versetzt man mit 10 *ccm* gesättigter $BaCl_2$-Lösung und 50 *ccm* 0,1 n-Natronlauge, wodurch alle Farbstoffe gefällt werden. Dann füllt man auf 250 *ccm* auf und filtriert. Vom Filtrat säuert man 100 *ccm* mit 25 *ccm* 0,1 n-Salzsäure an und titriert mit 0,1 n-Lauge gegen Phenolphthalein zurück. Zur Bestimmung der nichtflüchtigen Säure dampft man 50 *ccm* Wein zuerst auf dem Wasserbad zur Trockne und trocknet schließlich bei 105°. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und weiter behandelt, wie zur Bestimmung der Gesamtsäure angegeben ist.

Daß diese Verfahren durchaus unrichtige und vor allem von den bisherigen stark abweichende Werte liefern müssen, ist klar.

G. Lherme[5]) zeigt von neuem, daß das Ebullioskop bei der Bestimmung der Alkoholgehalte von weißen Weinen unbrauchbare

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **23**, 70 (1932); vergl. diese Ztschrft. **95**, 214 (1933). — [2]) Wein u. Rebe **15**, 202 (1933). — [3]) Ann. falsific. **27**, 172 (1934). — [4]) Analyst **59**, 12 (1934). — [5]) Ann. falsific. **26**, 546 (1933).

Werte liefert. Da J. Filaudeau[1]) im Jahre 1926 behauptet hatte, daß die falschen Werte mit dem Gehalt an schwefliger Säure und an Zucker zusammenhingen, und da L. Sémichon im Jahre 1925 die falschen Werte auf den hohen Extraktgehalt zurückführte, so prüfte Lherme diese Angaben nach. Er kam dabei zu folgenden Schlüssen: Die Abweichungen hängen nicht vom Alkoholgehalt der Weine, ebensowenig vom Gehalt der Weine an gesamter, freier oder gebundener schwefliger Säure ab, sondern fast ausschließlich vom Zuckergehalt. Im Gegensatz zu Bertin ist er der Meinung, daß man weder eine Korrektion berechnen, noch eine Tafel aufstellen könne, um aus dem Ebullioskopwert und dem Zuckergehalt den wahren Alkoholgehalt zu finden.

J. H. Fabre und E. Brémond[2]) berichten über ihre analytischen Studien, die sie an algerischen, reinen eingedickten Traubensäften angestellt haben. Sie untersuchten 17 Proben (16 aus dem Dép. Alger, 1 aus dem Dép. Constantine) mit dem spezifischen Gewicht von 1,210 bis 1,338 (25—36° Baumé), entsprechend 495—804 *g/l* Invertzucker und beobachteten in Mosten mit 800 *g/l* Zucker einerseits noch eine schwache Gärung (3,2 *g/l* Alkohol), anderseits eine Ausscheidung von Glucosekrystallen.

Ferner fanden sie in 56 Proben von ganz reifen Mosten, daß von 100 Teilen Gesamtzucker 50—52 Teile auf die Fructose, 48—50 auf die Glucose fielen. In eingedickten Mosten fielen auf die Fructose 51 bis 55,8 Teile und auf die Glucose 44—49 Teile.

Zur Fälschung eignet sich daher Glucose nicht, weil hierdurch das Verhältnis Glucose:Fructose gestört wird, wohl aber Rohrzucker, der durch die Säure des eingedickten Mostes leicht und fast völlig invertiert wird.

Rote Moste verlieren ihre schöne Farbe beim Eindampfen, indem sie braun werden und einen unangenehmen Geschmack annehmen. Weißmoste werden beim Eindampfen gelbbraun.

Beim Eindicken verlieren die Moste einen Teil der Säure infolge Ausfallens von Weinstein. Die eingedickten Moste enthalten 6—16, ja sogar bis 20 *g/l* Gesamtsäure (berechnet als Schwefelsäure). Beim Eindicken auf etwa 30° B gehen bei weißen Mosten etwa 45—50%, beim Eindicken auf etwa 36° B bei roten Mosten etwa 21—23% Gesamtsäure des ursprünglichen Mostes verloren.

Die roten Maischen und die weißen Moste, die zur Herstellung der eingedickten Moste dienen, werden mit 100—150 *g/l* Schwefel eingebrannt. Beim Eindicken gehen 80—97% davon verloren, so daß die eingedickten Moste nur wenig $SO_2$ enthalten (64—485 *mg/l*). Nur ausnahmsweise wurden 720 *mg/l* $SO_2$ gefunden, was sich auch durch den unangenehmen Geschmack kund tat.

Normale algerische Moste enthalten 10—12 *mg/l* Eisen. Bei der Verarbeitung der Moste in eisernen Apparaten, Pressen, Rohrleitungen, Eisenbeton, Zisternen löst außer den organischen Säuren besonders die

[1]) Ann. falsific. **19**, 531 (1926); vergl. auch diese Ztschrft. **73**, 110 (1928). — [2]) Ann. falsific. **26**, 531 (1933).

schweflige Säure metallisches Eisen auf, so daß man schließlich in eingedickten Mosten manchmal 10mal mehr Eisen findet als in den Naturmosten. Im Durchschnitt (17 Proben) hatten die eingedickten Moste einen Eisengehalt von 121 *mg/l* (Höchstgehalt über 200 *mg/l*!).

Die Forscher halten es für zweckmäßig, daß folgende Vorschriften für den Verkehr mit Dicksäften gesetzlich festgelegt werden:

1. Die Dicksäfte dürfen keine Niederschläge enthalten. Sie dürfen höchstens enthalten:

4 *g/l* = 5 Maß-% Alkohol,
500 *mg/l* Gesamt-$SO_2$,
80 *mg/l* Fe.

2. Der Zusatz von Zucker irgendwelcher Art ist verboten.

3. Es muß angegeben werden der Gehalt an Zucker und an schwefliger Säure.

4. Die Entsäuerung der Moste, die zu Dicksäften verarbeitet werden sollen, müßte entweder verboten oder zum mindesten genau reglementiert werden.

Th. v. Fellenberg[1]) bestimmte das Adsorptionsvermögen von Kohlen, die zur Weinbehandlung dienen, gegen verschiedene Stoffe, so gegen Tannin, Methylenblau, $H_2S$, NaCl, NaJ, Isobutylalkohol und Vanillin. Nach der Angabe von X. Rocques[2]) wurde auch das Verhalten gegen einen Kunst-Roséwein studiert (dieser Roséwein wurde durch Verdünnen eines Rotweines mit 1%iger Weinsäurelösung so eingestellt, daß seine Färbung gleich war einem Gemisch von 8 *ccm* 0,1 n-$KMO_4$-Lösung, 16,8 *ccm* 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung und 975,2 *ccm* Wasser.

Im allgemeinen adsorbierten Kohlen, die einen dieser Stoffe gut oder schlecht adsorbierten, auch die übrigen Stoffe entsprechend gut oder schlecht. Nur $H_2S$ wurde von einzelnen sonst als schlecht befundenen Kohlen gut adsorbiert. Man ist daher berechtigt zur Prüfung der Kohle sich auf einen Stoff zu beschränken. Als solchen schlägt Fellenberg Methylenblau-Chlorhydrat vor.

Dabei wird bestimmt, wie viel Teile von hundert Teilen des Methylenblaus eine Kohle unter den Bedingungen der Halbadsorption aufnimmt, d. h. bei demjenigen Verhältnis zwischen Kohle und Methylenblau, bei dem genau die Hälfte des Farbstoffs adsorbiert wird. Diese Adsorption von Methylenblau soll mindestens 10 betragen.

Verfahren zur Bestimmung der prozentualen Methylenblauaufnahme durch Kohle.

Notwendige Lösung: 1 *g* Methylenblau-Chlorhydrat (Dr. G. Grübler und Co. Leipzig) wird mit Wasser zu 1 *l* gelöst.

Vorversuch: Man schüttelt 0,2—1,0 *g* Kohle mit der Farbstofflösung, indem man sie *ccm*-weise zugibt, bis die Lösung eben noch gefärbt erscheint. Hat man b *g* Kohle verwendet und c *ccm* Farbstoff-

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **25**, 65 (1934). — [2]) Ann. falsific. **17**, 215 (1924); vergl. diese Ztschrft. **68**, 479 (1926).

lösung verbraucht, so adsorbieren $\frac{10\,b}{c}$ *g* Kohle ungefähr 10 *ccm* Methylenblaulösung.

Hauptversuch: $\frac{5\,b}{c}$ *g* Kohle werden in einem Reagensglas mit 10 *ccm* Methylenblaulösung häufig geschüttelt. Nach 15 Minuten zentrifugiert man und verdünnt 1 *ccm* der klaren Lösung auf das 20fache. Diese Lösung vergleicht man colorimetrisch mit der auf das 40fache verdünnten Ausgangslösung (1 *g*/*l* Farbstoff). Wenn beide Lösungen gleich stark gefärbt wären, so wären 50 Teile v. H. des Farbstoffes durch die Kohlenmenge adsorbiert worden. In den meisten Fällen wird wohl die Versuchslösung stärker (1. Fall) oder schwächer (2. Fall) gefärbt sein als die Vergleichslösung.

Im 1. Fall wiederholt man den Versuch mit etwas mehr Kohle; im 2. Fall mit etwas weniger Kohle, so daß man schließlich zwei Versuche hat, von denen in dem einen mehr, in dem andern weniger als die Hälfte des Farbstoffes adsorbiert wird. Indem man die Kohlenmengen und die prozentualen Adsorptionen graphisch aufzeichnet, kann man ermitteln, welche Kohlenmenge (sie sei = a *g*) genau die Hälfte von 10 *ccm* der Farbstofflösung adsorbiert. Die prozentuale Halbadsorption beträgt dann $\frac{0{,}5}{a}$.

N. Roussopoulos[1]) bespricht die verschiedenen Verfahren der Weinextraktbestimmung. Er unterscheidet

1. das Verfahren der Eintrocknung bei 100° (direkte Extraktbestimmung), das früher in Deutschland üblich war.

2. das Verfahren der Eintrocknung bei gewöhnlicher Temperatur im luftverdünnten Raum (franz. Verfahren).

3. Die Verfahren, die von der Dichte des Weines und des alkoholischen Destillates oder von der Dichte des entgeisteten Weines ausgehen.

Die Nachteile des ersten Verfahrens sind bekannt: Verflüchtigung verschiedener Stoffe, besonders des Glycerins, Aufnahme von Sauerstoff. Es ist ein Verfahren des Übereinkommens, das keine konstanten Werte liefert, selbst wenn die Vorschriften für die Art der Trocknung bis ins Kleinste gehen.

Das zweite Verfahren dauert sehr lang (4—6 Tage), gibt aber genaue Werte. Auch hier müssen die Einzelheiten genau festgelegt werden.

Die indirekten Verfahren der dritten Gruppe sind die bequemsten. Man bestimmt oder berechnet die Dichte der Extraktlösung und entnimmt aus einer Tafel die der gefundenen Dichte entsprechende Extraktmenge.

Die Dichte der Extraktlösung kann man berechnen nach der Formel von Tabarié; für diese Gleichung wird eine rechnerische Ableitung gegeben. Sodann werden folgende Formeln besprochen:

1. $q = 2062\ (d' - 1)$ Formel von Houdart),

[1]) Ann. falsific. **26**, 582 (1933).

2. $q = 2400\ (d' - 1)$ (Formel von Ackermann),
3. $q = 2000\ (d' - 1) + 1{,}76\ d$ (Formel von Dujardin-Salleron),
4. $d' = d + 1 - d''$ (Formel von Tabarié),
5. $g = 2663\ (d' - 1)$ (Formel von Roussopoulos).

Hierbei bedeutet:
q die Extraktmenge (*g*/*l*),
d die Dichte des Weines,
d′ die Dichte der Extraktlösung,
d″ die Dichte des alkoholischen Destillates.

In der 5. Formel entspricht die Zahl 2663 einer Extraktdichte von 1,6; das ist die Dichte des Invertzuckers als dem Mittel aus 1,538 (Dichte der Glucose) und 1,669 (Dichte der Fructose). Diese Dichte ist auch für die Extrakt- und Zuckertafel von Dujardin-Salleron verwertet.

Die Formeln 2 und 5 liefern selbstverständlich die höchsten Werte. Die Werte der Formel 5 nähern sich am meisten den Werten, die man bei der Trocknung in der Luftleere erhält. Die Werte nach Formel 1 und 3 nähern sich den Werten, die man durch Trocknen bei 100° erhält. Die Werte nach Ackermann stehen zwischen den Werten, die man durch Trocknung in der Luftleere und durch Trocknung bei 100° erhält.

Das beste Verfahren der Extraktbestimmung ist nach Roussopoulos die Dichte des entgeisteten Weines mit Hilfe der Tabariéschen Formel aus den Dichten des Weines und des alkoholischen Destillates zu berechnen. Dieses Verfahren hat folgende Vorteile: Es gibt konstante und ebenso genaue Werte wie die Bestimmung der Dichte des entgeisteten Weines selbst. Auch wenn der Wein viel flüchtige Säure enthält, braucht man nur einmal zu destillieren, da man vor der Destillation den Wein neutralisieren kann. Man arbeitet mit dem unveränderten Naturerzeugnis und nicht mit einer Lösung, die auf 100° erhitzt und dabei stofflich verändert worden ist.

Schließlich soll das Verfahren noch deshalb vorzuziehen sein, weil man dabei gezwungen ist, das spezifische Gewicht, eine wichtige Naturkonstante des Weines, zu bestimmen.

Während dieses Verfahren für Handelsanalysen vorzuziehen ist, gibt das Verfahren in der Luftleere einzutrocknen die genauesten Werte, wenn man zuerst nach dem französischen amtlichen Verfahren 4 Tage über konz. Schwefelsäure, dann aber noch 2 Tage über $P_2O_5$ trocknet.

C. von der Heide.

## 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

**O. Wehrmann. H. Brückner.**

**Bodenuntersuchung**[1]). Kolloide. Organische Substanz. M. Trénel und H. I. Frey[2]) finden bei Untersuchungen mit Hilfe der Elektrodialyse im Boden folgende Tatsachen:

[1]) Fortsetzung des Berichtes in Heft 3/4 dieses Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **101**, 146 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **24**, 293 (1932).

Durch erschöpfende Elektrodialyse erfaßt man nicht nur die wasserlöslichen und sorptiv gebundenen Basen, sondern auch einen Teil derjenigen Basen, die erst durch kochende konz. Salzsäure herausgelöst werden. Die Regenerationskraft eines Bodens läßt sich mit dieser Methode verfolgen. Die elektrodialytische Bestimmung der sorbierten Basen allein ließ sich nicht ermöglichen. Im Zusammenhang zwischen Basenverarmung und Bodenacidität zeigte sich bei der Elektrodialyse, daß die hydratisierten Bodensilicate bei Verarmung an Basen in Gelgemische aus Hydraten der Kieselsäure und der Sesquioxyde zerfallen. Daß Neutralsalze durch Humus Zersetzung erleiden, konnte nicht erwiesen werden.

A. Reifenberg[1]) teilt Untersuchungen über ein Verfahren mit, das mit Hilfe der kataphoretischen Kolloidbestimmung ermöglicht, neben molekular gelösten Nährstoffen auch die im kolloiden Zustand befindlichen und an Kolloidkomplexen adsorbierten K- und P-Mengen zu bestimmen und vor allem von unlöslichen K- und P-Verbindungen, die nicht pflanzenaufnehmbar sind, zu trennen.

Das Kalium wandert, da unter den besonderen Bedingungen der Kataphorese nur ein Teil elektrolytisch gespalten wird, nur zum Teil kathodisch; durch Untersuchung der Flüssigkeit im Kathoden- und Anodenschenkel wird die relative Gesamtmenge an aufnehmbarem Kali erfaßt. Die Phosphorsäure findet sich an der Anode. Vergleiche mit der Keimpflanzmethode ergaben, wenigstens in extremen Fällen, Beziehungen. Da die Zahl der Untersuchungen noch gering ist, läßt sich der Wert dieses Verfahrens noch nicht sicher beurteilen.

O. Arrhenius[2]) veröffentlicht einen Aufsatz über die Bodenuntersuchung auf $P_2O_5$-Bedarf in Schweden. Die Arbeit beschäftigt sich in der Hauptsache mit Organisationsfragen für die Auswertung und Durchführung der Untersuchung.

U. Springer[3]) versucht, mit Hilfe von Methoden, die schon früher von ihm[4]) auf ihre Brauchbarkeit geprüft wurden, eine genauere zahlenmäßige Charakterisierung der organischen Substanz im Boden zu ermöglichen.

Dasjenige Verfahren, das eine genauere Trennung der Humusstoffe von den unzersetzten organischen Substanzen gestattet, ist das Acetylbromidverfahren von P. Karrer und B. Bodding-Wiger[5]). U. Springer hat die Methodik eingehender studiert und betont zwei wichtige Tatsachen, die die Grundlage für den Mechanismus der Reaktion bilden.

1. Es ist erforderlich, daß das verwendete Acetylbromid geringe Mengen Bromwasserstoff und Essigsäure enthält, da der acetolytische Zerfall der Cellulose von diesen Stoffen primär eingeleitet wird. In Übereinstimmung mit diesen Angaben von L. Zechmeister[6]) steht die

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **24**, 20 (1932). — [2]) Die Phosphorsäure **1**, 193 (1931). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **22**, 135 (1931). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **11**, 313 (1928); A **12**, 309 (1928) u. Brennstoffchemie **8**, 17 (1927); vergl. diese Ztschrft. **91**, 452 (1933). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **80**, 463 (1930). — [6]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 573 (1923).

Beobachtung von Karrer und Bodding-Wiger, daß absolut wasserfreie cellulosehaltige Stoffe mit Acetylbromid nur unvollkommen reagieren.

2. Größere Mengen Essigsäure im Acetylbromid wirken auf die Huminsäuren selbst lösend. Aus diesem Grunde wird empfohlen, stark wasserhaltende Böden bei etwa 80° 1 Stunde vorzutrocknen.

Im übrigen ist bei der vom Verfasser vorgeschlagenen 2—3tägigen Extraktion des Bodens bei 40—50° unter Rückflußkühlung stets eine mäßige Menge von Bromwasserstoff und Essigsäure vorhanden, so daß unter den gegebenen Bedingungen ein einwandfreies Ablaufen der Reaktion zu erwarten ist.

Versuche des Verfassers mit frischem Pflanzenmaterial wie Gras, Fichtennadeln usw. ergaben größere Rückstände nach der Acetylbromidbehandlung. Es wird die Ansicht vertreten, daß ein größerer Aschengehalt der organischen Substanz die Lösungsgeschwindigkeit in Acetylbromid herabsetzt, da gewisse Bestandteile, wie Kieselsäure usw., die pflanzliche Faser unter Umständen rein mechanisch vor dem chemischen Angriff schützen können. Eine ähnliche Wirkung können vielleicht auch Gerbstoffe, Harze und andere Körper organischer Art ausüben.

Weiter wurde das Verhalten von reiner Huminsäure gegen Acetylierung und Bromierung untersucht und dabei festgestellt, daß zwar eine geringe Bromaufnahme und eine geringe Acetylierung unter dem Einfluß der Acetylbromidbehandlung stattfindet; jedoch liegen diese Umsetzungen in Größenordnungen, die in praktischer Hinsicht nicht von wesentlicher Bedeutung für den Wert der Methode sind.

Die oben angegebenen Befunde beziehen sich auf reine Huminsäurepräparate bestimmten Charakters. Im Boden kommen neben diesen Stoffen stets Übergangsstufen zu den Huminsäuren vor, die sich der Acetylbromidbehandlung gegenüber anders verhalten können. In der Tat zeigte sich bei Untersuchung der organischen Substanz in Mineralböden, daß die Huminsäuren in ihrer Gesamtheit durch Acetylbromid teilweise wasserlöslich werden, so daß beim Auswaschen mit Wasser gelbgefärbte Filtrate resultieren. Durch Auswaschen mit Salzlösungen, wie 5%iger Kaliumbisulfatlösung, läßt sich bald nach anfänglicher Gelbfärbung des Filtrates eine farblose Flüssigkeit erzielen. Die Anwendung dieser Lösung bedeutet auch insofern einen Vorteil, als etwa vorhandene basische Eisen- und Aluminiumacetate vollständig gelöst werden, was beim Auswaschen mit Äther nicht zu erreichen ist.

Da, wie eingangs erwähnt, eine gewisse Menge von Bromwasserstoff und Essigsäure bei der Lösung der unzersetzten Pflanzenbestandteile nötig ist, wurde die Frage untersucht, inwieweit im Boden befindliche Carbonate durch Neutralisation der freien Säuren den Lösungsvorgang verhindern können. Es ergab sich, daß Carbonatmengen von 1—2% noch nicht imstande sind, die im üblichen Acetylbromid vorhandenen Säuren als Salze zu binden.

Die früher angegebene Arbeitsweise wurde nach den neueren Erfahrungen etwas geändert:

Bei ausschließlich organischer Substanz verwendet man 0,5—1 *g* feingemahlenes lufttrockenes Material zur Bestimmung. Einwirkungszeit 3—4 Tage bei 40—50°, Acetylbromidmenge etwa 50 *ccm*. Zur Filtration ist geeignet der Jenaer Glastiegel I a G 1. Der Rückstand wird zunächst mit Acetylbromid und dann so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit $AgNO_3$ nur noch schwache Opalescenz zeigt.

Bei Mineralböden kommen nicht mehr als 5 *g* Substanz zur Analyse (nach früheren Angaben 1—10 *g*). Stark wasserhaltende Böden sind 1 Stunde bei 80° vorzutrocknen. Zwei-, dreitägige Behandlung mit Acetylbromid ergibt Konstanz der Werte.

Sollen die Gesamthuminsäuren bestimmt werden, wäscht man den Rückstand, wie früher angegeben, mit Äther aus (Gesamthuminsäuren = Huminsäuren + huminsäureartige Zwischenstufen). Die eigentlichen Huminsäuren unter Ausschluß der Zwischenstufen ergeben sich beim Auswaschen des Rückstandes mit 5%iger $KHSO_4$-Lösung bis zur Bromfreiheit und bis sich das Filtrat mit $NH_4OH$ nicht mehr gelb färbt.

In bezug auf das Verfahren der colorimetrischen Humusbestimmung (Extraktion mit Alkali) ergab sich, daß mit steigenden Huminmengen im Boden die Abschwächung der Farbintensität durch NaOH in der Zeit von 1—2 Tagen geringer wird und praktisch vernachlässigt werden kann. Im allgemeinen enthalten die deutschen Braunerden keine größeren Mengen an Huminen, so daß das früher angegebene Verfahren der ½stündigen Extraktion mit Sodalösung den Verhältnissen durchaus gerecht wird. Das unterschiedliche Verhalten des $Na_2CO_3$- und des NaOH-Auszuges wurde benutzt, um an besonderen Bodentypen das Verhältnis der Huminsäuren zu den Gesamthumusstoffen zu studieren.

Als Vergleichspräparat diente bisher meist Acidum huminicum Merck, ein Präparat, das nach Angabe von Springer etwa 50% an Stoffen enthalten soll, die streng genommen nicht zu den eigentlichen Humussubstanzen gehören. Außerdem wird das Präparat durch alkalische Extraktion gewonnen, die chemische Veränderungen bedingen wird. Springer glaubt, daß nach K. Simon[1]) bei neutraler Reaktion mit Hilfe von Fluoriden hergestellte Vergleichslösungen von Huminsäuren als Standardpräparate auf Grund ihrer Farbkonstanz besser geeignet sind.

Über die gleiche Frage berichtet W. Hoffmann[2]).

Für das oxydimetrische Verfahren wird angegeben, daß bei Schwarzerden die alkalischen Extrakte bei der Oxydation nicht ganz farblos werden. In saurer Lösung, die früher vermieden wurde wegen der beträchtlichen Selbstreduktion des Permanganates beim Kochen auf dem Drahtnetz, erhält man farblose Lösungen.

Es wird empfohlen, in solchen Fällen die saure Oxydation nicht auf dem Drahtnetz, sondern auf dem Wasserbad vorzunehmen, wo der Selbstverbrauch der $KMnO_4$-Lösung gering ist. Die schon früher festgestellte Abhängigkeit der Werte vom Überschuß an $KMnO_4$, dessen

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **14**, 252 (1929). —
[2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **28**, 102 (1933).

Konzentration und der Einwirkungsdauer besteht auch bei der Titration in saurer Lösung.

Zu dem Verfahren von L. Lapicque und E. Barbé[1]) (Bestimmung der Chlorzahl durch Behandeln der Substanz mit Javellescher Lauge) wird festgestellt, daß geringe Abweichungen in der Konzentration, der Einwirkungszeit und der Intensität des Schüttelns auf die Ergebnisse keinen merklichen Einfluß haben. Starke Verschiebungen der Reaktionsbedingungen schaffen dagegen veränderte Werte. Es stellt sich heraus, daß bei der Auswertung der Chlorzahl hohe Zahlen ohne weiteres auf die Anwesenheit größerer Mengen an leicht spalt- und oxydierbaren organischen Substanzen schließen lassen. Niedrige Zahlen dagegen können durch zwei verschiedene Faktoren bedingt sein: Entweder durch Fehlen oxydierbarer Stoffe oder durch Vorhandensein der organischen Substanz in Form von schwer angreifbaren Huminen.

S. Tovborg Jensen[2]) zeigt einen neuen Weg zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes des Bodens durch Verbrennen in komprimiertem Sauerstoff. Prinzipiell wurde das Berthelot-Mahlersche Verfahren, das bei der Elementaranalyse und bei der Brennwertbestimmung von Brennstoffen Verwendung findet, zur C-Bestimmung benutzt. Da der zu verbrennende Boden im Vergleich zu reinen organischen Stoffen relativ C-arm ist, war er nicht imstande, selbst unter Sauerstoffdruck die Verbrennung zu unterhalten. Der Verfasser mischte, um eine einwandfreie und schnelle Verbrennung zu erreichen, dem zu untersuchenden Boden elementaren Schwefel bei, der unter den gewählten Bedingungen die schnelle und restlose Verbrennung des Kohlenstoffs gewährleistete und selbst zu $SO_2$ und $SO_3$ oxydiert wurde.

Zur Adsorption von $CO_2$, $SO_2$ und $SO_3$ diente 3 n-Natronlauge, die in die Bombe eingefüllt wurde. Die Kohlensäure wurde nach der Methode Fresenius gravimetrisch bestimmt, nachdem die schweflige Säure durch Oxydation mit $H_2O_2$ in Schwefelsäure übergeführt worden war. Die erzielte Übereinstimmung war durchaus gut.

Die gravimetrische $CO_2$-Bestimmung kann ersetzt werden durch maßanalytische Bestimmung. Es wird zu diesem Zweck eine besondere Apparatur angegeben, die es ermöglicht, immer die gleiche Luftmenge zwischen Reaktionsgefäß und mit $Ba(OH)_2$-Lösung gefülltem Adsorptionsgefäß zirkulieren zu lassen, so daß die Gefahr des zu schnellen Luftdurchsaugens beseitigt wird und der Zeitaufwand bedeutend herabgesetzt werden kann. Die Apparatur eignet sich auch unter gewissen Voraussetzungen für die $CO_2$-Bestimmung in kohlensaurem Kalk.

Versuche, die den Einfluß des Vorhandenseins von $CaCO_3$ auf die Kohlenstoffverbrennung zeigen sollten, ergaben, daß die Carbonatkohlensäure bei der Verbrennung vollständig ausgetrieben wird. Die Restbestimmung in der Asche erübrigt sich also. Die Carbonatkohlensäure kann durch vorhergehende Bestimmung ermittelt werden und wird von der Verbrennungskohlensäure in Abzug gebracht.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **80**, 463 (1930). — [2]) Arch. f. Landw. Abt. A Pflanzenbau **6**, 299 (1931).

T. H. Hopper[1]) beschreibt eingehend eine Verbrennungsapparatur zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Boden. Technische Einzelheiten ergeben sich aus der schematischen Zeichnung des Originals.

F. Terlikowski, S. Sozański und B. Nowicki[2]) bestimmen den organischen Kohlenstoff im Boden in der Weise, daß sie den Boden mit $K_2Cr_2O_7$ und $CuSO_4$ (wasserfrei) im Rohr erhitzen und die gebildete Kohlensäure nach Entfernung des Stickoxyds über Natronkalk auffangen.

C. J. Schollenberger[3]) verbessert die seinerzeit von ihm[4]) angegebene rohe Methode zur schnellen orientierenden Bestimmung der organischen Substanz im Boden. Die Methode beruht auf titrimetrischer Bestimmung mit Ferro-Ammonsulfat unter Benutzung von Diphenylamin als Indikator des bei der Oxydation des Bodens mit Chromschwefelsäure verbleibenden Restes an oxydierenden Bestandteilen. Der Umschlag des Diphenylamins war bei diesem Vorgehen nicht sehr scharf, da die Bildung des blauen Oxydationsproduktes des Diphenylamins abhängig war von dem Oxydations-Reduktionspotential, das durch einen der Pufferung analogen Vorgang von dem gleichzeitigen Vorhandensein von Ferro- und Ferri-Ionen beeinflußt wird. Der Verfasser stellt in der neuen Arbeit fest, daß durch Inaktivierung des Ferri-Eisens durch Zusatz von $H_3PO_4$ oder HF der erwähnte Fehler sich beseitigen läßt und der Umschlag relativ genau wird.

G. Leoncini[5]) macht Ausführungen zu einem Verfahren zur Bestimmung der organischen Substanz im Boden durch Verbrennung mit Chromschwefelsäure. Die Apparatur entspricht der allgemein üblichen. Das gebildete Kohlendioxyd wird in eingestellter Kalilauge aufgefangen und titriert. O. Wehrmann.

(Der Bericht wird fortgesetzt).

**Für die Probenahme und Untersuchung von Torfstreu** hat M. Popp[6]) auf Veranlassung des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Versuchsstationen die folgenden, von B. Tacke ausgearbeiteten und angewendeten Vorschriften mitgeteilt.

Die Probenahme erfolgt sofort nach Eingang des Waggons in Gegenwart eines Zeugen aus jedem 20. Ballen mittels eines Probebohrers an sechs Stellen, je einer Längs- und Kopfseite eines Ballens, durch Einbohren bis zur Mitte.

Für die Bestimmung des Wassergehaltes werden 10 *g* der genügend zerkleinerten Probe in einer flachen Schale bei 105° bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet. Bei sehr feuchter Torfstreu ist dabei die Durchschnittsprobe erst vorzutrocknen.

Zur Bestimmung der Wasseraufsaugungsfähigkeit der Torfstreu sättigt man eine Probe im Vakuum mit Wasser von Zimmerwärme. Nach 3tägigem Stehen läßt man den Wasserüberschuß in einem mit

[1]) Ind. Ing. Chem. Analytical Edition **5**, 142 (1933). — [2]) Roczniki Nauk Rolniczych I Lésnych **25**, 389 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2652 (1931). — [3]) Soil Science **31**, Nr. 6, 483 (1931). — [4]) Soil Science **24**, 65 (1927). — [5]) Ann. Sperimentazione agrar. **1**, 241 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 673 (1931). — [6]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **32**, 182 (1933).

Filtrierpapier ausgelegten kubischen Drahtkörbchen abtropfen und bestimmt die Gewichtsaufnahme. Das Ergebnis wird auf 100 *g* der Probe sowohl in vollkommen trocken gedachtem Zustand als auch in dem Trocknungszustand, in dem die Probe einlief, berechnet, bei frischem Rohmaterial auf einen Gehalt der lufttrockenen Probe von 30% Feuchtigkeit. H. Brückner.

**Kritische Untersuchungen über die Bestimmung des Huminsäuregehaltes in verdünnten Lösungen mit Kaliumpermanganat** hat D. J. W. Kreulen[1]) veröffentlicht. Die Oxydation verläuft nicht bis zu Kohlensäure und Wasser, so daß die Aufstellung einer Oxydationskurve notwendig ist, ebenso ist eine Bestimmung alkalischer Huminsäurelösungen nach längerem Stehen sowohl auf colorimetrischem als auch auf titrimetrischem Weg unmöglich.

Im einzelnen wird die Bestimmung des Huminsäuregehaltes wie folgt durchgeführt. Zu 0,5—4,5 *ccm* der Huminsäurelösung gibt man 50 *ccm* staubfreies destilliertes Wasser, 20 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1 Raumteil konz. Säure + 3 Raumteile Wasser) und 20 *ccm* 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung zu. Darauf wird der Kolben mit freier Flamme derart schnell erhitzt, daß die Flüssigkeit nach 4 Minuten ruhig kocht. Dann wird 6 Minuten lang weiter erhitzt. Nach raschem Abkühlen auf etwa 70° werden sofort 20 *ccm* 0,01 n-Oxalsäurelösung zugefügt; die braune Farbe verschwindet innerhalb weniger Sekunden; darauf wird mit Kaliumpermanganat auf Rosa zurücktitriert. Der bei einem Blindversuch ermittelte Kaliumpermanganatverbrauch ist hiervon in Abzug zu bringen.

Aus dem Permanganatverbrauch errechnen sich folgende Gewichte für Huminsäure (trocken):

| Verbrauch an 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm* | Huminsäure *mg* | Verbrauch an 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung *ccm* | Huminsäure *mg* |
|---|---|---|---|
| 2 | 0,2 | 10 | 1,0 |
| 4 | 0,38 | 12 | 1,23 |
| 6 | 0,59 | 14 | 1,49 |
| 8 | 0,8 | 16 | 1,78 |

H. Brückner.

## 4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

**P. Haas.**

**Mikrochemie.** Nachweise und Bestimmungen organischer Bestandteile des tierischen und menschlichen Organismus. Eine 5—10fache Verfeinerung der Methode von E. Backlin[2]) stellt die

[1]) Brennstoffchemie **12**, 265 (1931). — [2]) Biochem. Ztschrft. **217**, 482 (1930); vergl. diese Ztschrft. **97**, 462 (1934).

manometrische Mikrokohlenstoffbestimmung von D. D. van Slyke, Irvine H. Page und Esben Kirk[1]) dar. Die Substanz[2]) wird mit Chromschwefelsäure-Phosphorsäure in einem Röhrchen verbrannt und das Kohlendioxyd in der Absorptionskammer des Apparates von van Slyke und J. M. Neill[3]) absorbiert. Nach Auslassen der unabsorbierten Gase wird das Kohlendioxyd durch Säure freigemacht und gemessen. (Vom Beginn der Verbrennung bis zur beendeten $CO_2$-Messung: 10 Minuten.) Apparatur (Zeichnungen im Original): Ein 15 *ccm*-Pyrexprobierglas trägt, am Schliffstopfen angeschmolzen, ein Verbindungsrohr mit einer oder mehreren Auftreibungen. Für Proben mit 0,2—0,6 *mg* C wird der gewöhnliche manometrische Apparat verwendet. Genauigkeit ± 1:200. Für Proben mit 1—3 *mg* C faßt der Oberteil der Manometerkammer 10 *ccm*. Genauigkeit ± 1:500. — Die $CO_2$-freie Lauge wird mit einer Capillarpipette, deren Oberteil als Natronkalkrohr ausgebildet ist, oder einer Bürette mit Natronkalkrohr eingetragen. Außer Gebrauch taucht die Spitze der Füllgeräte in Quecksilber. — Reagenzien: 1. Verbrennungsflüssigkeit: 125 *ccm* konz. $H_2SO_4$, 125 *ccm* sirupöse Phosphorsäure, 15 *g* $CrO_3$, reinst, Merck. 2. Rund 0,5 n-NaOH-Lösung geringsten $CO_2$-Gehaltes wird aus 3 *ccm* konz. Natronlauge (Öllauge) mit 100 *ccm* Wasser bereitet, das kurz vorher mit 1 Tropfen 0,1 n-Salzsäure versetzt und gekocht worden ist. 3. Rund n-Milchsäure: Konz. chemisch reine Milchsäure (D 1,20), 1:10 verdünnt. 4. Etwa 5 n-Natronlauge: 30 *ccm* der konz. Natronlauge, auf 100 *ccm* verdünnt. — Arbeitsweise A: Die Proben werden entweder gewogen oder als aliquote Teile von Lösungen in Wasser oder flüchtigen Lösungsmitteln eingemessen, die im abgenommenen Verbrennungsröhrchen im Wasserbad zur Trockne verdampft werden. Gelangt die Probe als Fällung zur Bestimmung, so kann man im Verbrennungsröhrchen fällen und waschen usw. Man mißt 2 *ccm* der 0,5 n-Lauge in die Manometerkammer mit obenerwähnten Füllgeräten unter Hg-Verschluß ein. Verbrannt wird in dem Glas an Glas an den Capillaransatz der Manometerkammer angeschlossenen Verbrennungsröhrchen bei gesenkter Niveaubirne. (Oberes Drittel der Kammer ist frei.) Die Verbrennungsflüssigkeit wird mit Cylindermikrobrenner zum schwachen Sieden erhitzt, 3 Minuten für leichter, 5 Minuten für schwerer verbrennliche Substanzen. Das Röhrchen wird zeitweise geschüttelt. 4—5mal während der Verbrennung wird die Niveaubirne gesenkt und gehoben. Bei noch heißer Lösung wird der $CO_2$-Hauptanteil aus dem Verbrennungsrohr in die Kammer gesaugt und diese vom Verbrennungsrohr abgesperrt, dann wird der erste unabsorbierbare Gasrest ausgetrieben. Nach Übersaugen der letzten $CO_2$-Spuren aus dem Verbrennungsrohr in die Absorptionskammer und Vertreiben der letzten Spur unabsorbierten Gases wird das Kohlendioxyd bestimmt: 1,5 *ccm* der Lösung (3) werden aus einer 1,5 *ccm*-Hahnpipette oder aus einer Bürette mit Einteilung auf 0,02 *ccm* in die Manometerkammer eingemessen[4]). Die 3,5 *ccm* der Lösung werden während der $CO_2$-

[1]) Journ. of Biol. Chem. **102**, 635 (1933). — [2]) Nichtflüchtige organische, insbesondere physiologische Substanzen. — [3]) Journ. of Biol. Chem. **61**, 523 (1924); vergl. diese Ztschrft. **75**, 46 (1928). — [4]) Siehe D. D. van Slyke und J. Sendroy jun., Journ. of Biol. Chem. **73**, 127 (1927).

Extraktion genau abgemessen. Das Quecksilber wird bis zur 50 *ccm*-Marke gesenkt und die Kammer 1½ Minuten geschüttelt. Dann verkleinert man das Gasvolumen auf die 2- oder 10 *ccm*-Marke[1]). Die Ablesung von $p_1$ wird durch neuerliche Senkung des Quecksilbers zur 50 *ccm*-Marke, 20—30 Sekunden langes Schütteln der Kammer und Verkleinern des Gasvolumens auf 2 oder 10 *ccm* kontrolliert, bis die Ablesungen innerhalb 0,3 *mm* übereinstimmen. Bei leichtem Unterdruck wird das Kohlendioxyd durch Lösung (4) absorbiert[2]), für 0,2—0,6 *mg* C mit 0,3 *ccm*, für 1—3 *mg* C mit 0,5 *ccm*. Man bringt den Meniskus auf 2 bezw. 10 *ccm* zurück und liest $p_2$ ab. — Täglich Blindwerte [= Korrektur c[3])]. — Berechnung: $P_{CO_2} = p_1 - p_2 - c$; *mg* $CO_2$ in der Probe = $P_{CO_2} - f_{CO_2}$; *mg* C in der Probe = $P_{CO_2} + f_C$; *mg* Lipoid in der Probe = $P_{CO_2} + f_{Lipoid}$. Die entsprechenden Faktoren (für $P_{CO_2}$ bei v = 2 *ccm*) sind in Tabelle I des Originals angegeben[4]). — Verfahren B: Die Laboratoriumsluft im Verbrennungsrohr wird vor der Bestimmung von $CO_2$ befreit. 2—3 *ccm* der Lösung (2) werden in die Kammer eingelassen, das Verbindungsrohr (mit Tropftrichterchen) wird an deren Capillaransatz befestigt und die Verbindung hergestellt. Die Luft aus dem Verbrennungsrohr wird durch 10maliges Hin- und Hertreiben zwischen Rohr und Kammer von $CO_2$ befreit. Dann wird die Lauge aus der Kammer durch 2 *ccm* frische Lauge ersetzt (nur aus Bürette!). Verbrennung: Bei geöffnetem Verbindungshahn des van Slykeapparates wird 1 ccm Verbrennungsflüssigkeit aus dem Tropftrichter in das Verbrennungsrohr eingelassen, darauf ein Luftbläschen. Die Hahnbohrung wird mit Verbrennungsflüssigkeit verschlossen und die Niveaubirne so hoch gehängt, daß das oberste Drittel der Kammer Hg-frei bleibt. Nach Erhitzen des Verbrennungsrohrs analysiert man wie unter A.

Um den in menschlichen und tierischen Organen physiologisch vorkommenden Äthylalkohol zu isolieren und nachzuweisen, stellten A. O. Gettler, J. B. Niederl und A. A. Benedetti-Pichler[5]) folgende Vorversuche an: 1. Isolierung von $C_2H_5OH$ aus sehr viel verdünntem Alkohol (0,001%) mit einem Satz stöpselloser Destillierkolben (Abbildung im Original), deren Kühler, Kolben und Einfüllrohr aus einem Stück sind. Sie werden mit Trichter gefüllt und mit Heberrohr entleert. Zur Vermeidung jeglicher Verdunstung wird das Kühlrohr vor der Destillation mit Wasser durchgespült [$NaHCO_3$ zur Siedeverzugverhinderung[6])]. Man fraktioniert wiederholt bis auf 5 *ccm* Endvolumen, indem jedesmal 40% des früheren Volumens aufgefangen werden. 2. Konzentration des Alkohols durch Rektifizierkölbchen nach A. A. Benedetti-Pichler und Frank Schneider[7]). Bei vermuteter

[1]) Siehe D. D. van Slyke und J. M. Neill, Journ. of Biol. Chem. **61**, 533 (1924); vergl. diese Ztschrft. **75**, 46 (1928) oder J. P. Peters und D. D. van Slyke, Quantitative Clinical Chemistry **2**, 277 (1932). — [2]) Siehe D. D. van Slyke und J. M. Neill, a. a. O. — [3]) Siehe auch van Slyke und Neill, a. a. O. S. 534; J. P. Peters und D. D. van Slyke, a. a. O. S. 236. — [4]) Siehe auch W. R. Bloor, Journ. of Biol. Chem. **82**, 273 (1929). — [5]) Mikrochemie **11**, 167 (1932). — [6]) Siehe auch M. J. Stritar, Ztschrft. f. physiol. Chem. **50**, 22 (1906); vergl. diese Ztschrft. **55**, 283 (1916). — [7]) Diese Ztschrft. **86**, 69 (1931).

Gegenwart von Aldehyden wird $NaHCO_3$ statt Zinkstaub verwendet. 3. Endgültige Fraktionierung des Alkohols in F. Emichs Mikrofraktionierröhrchen[1]). 4. Mikrotrocknung des isolierten Alkohols: Die Fraktionstropfen (von Fraktionen 79—83°) werden in eine Capillare mit Kügelchenende gebracht, das mit einem Überschuß an feingekörntem Calciumoxyd oder $CuSO_4$ (wasserfrei) gefüllt ist. Man zentrifugiert, verschmelzt das offene Ende und stellt auf 5 Minuten ins kochende Wasserbad. Nach neuerlichem Zentrifugieren läßt man 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die Capillare wird mit dem Kugelende auf 5 Minuten in einen Al-Block von 95° gesteckt, herausgenommen, mitten durchschnitten; der Teil mit Kondensat wird zentrifugiert und mit einer Capillare wird Substanz für folgende Proben entnommen: a) Siedepunkt nach F. Emich[2]), b) Äthylbenzoatbestimmung (letztere mit 10 *mg* $C_2H_5OH$; Einzelheiten im Original). — Auf dieser Grundlage wurde I. eine Destillation von Blut und Geweben von Tieren und Abstinenten ausgeführt: Die Gewebe werden aus dem Körper entfernt, sofort in saubere Glasgefäße gebracht und diese zugeschmolzen. Nach 2 Stunden Aufbewahrung im Eisschrank werden die Materialien zermahlen und je 500 *g* unter Zusatz von 300 *ccm* Wasser in einen Destillationskolben von 1 *l* gebracht, mit langem, stark wirkendem Kühler samt Vorstoß, dessen Spitze in etwas Eiswasser taucht (in eisgebetteter Vorlage). Drei 500 *ccm*-Destillate von je 500 *g* desselben Gehirns (Leber) werden vereinigt und ohne Dampf 3mal fraktioniert destilliert: a) aus schwach schwefelsaurer Lösung, b) aus schwach sodaalkalischer, c) aus neutraler Lösung. Die Enddestillate werden nach 1, 2, 3 destilliert. (Von Blut lebender Menschen, Hunde- und Schweinshirn werden entsprechend kleinere Mengen genommen.) II. Zur Abscheidung von Äthylalkohol aus Gewebsdestillaten werden diese nach I mehrmals bis auf 80 *ccm* destilliert. Nach Zusatz von etwas frischem Silberoxyd läßt man einige Tage stehen. Dann wird ohne Filtration noch 2mal nach I destilliert bis auf rund 4 *ccm*, die nach II destilliert werden. [Von jeder Fraktion Siedepunktsbestimmung.[3])]. III. Äthylalkoholnachweis durch $C_2H_5J$-Bildung (Abb. im Original): Apparatur: Kippapparat. Probierglas, in das das Einleitungsrohr reicht. Das auf- und abwärtsgebogene Ableitungsrohr des Probierglases mit feiner Capillarspitze reicht in die Jodwasserstoffsäure in der Birne des Pregl-Methoxyl-Apparates. Die Auffangeprouvette ist so lang wie die Preglsche, aber nur so eng wie deren verjüngter Unterteil und steckt in einem Dewargefäß mit Aceton-Kohlensäureschnee. Ausführung: 5 *ccm* eines konz. wäßrigen Gewebsdestillates wird nach Behandlung mit feuchtem Silberoxyd in das 5 *g* wasserfreie Soda enthaltende Probierglas gebracht. Es wird sofort mit dem Kippapparat und mit dem Methoxyl-Apparat verbunden, der wie bei Pregl gefüllt ist. 2 bis 3 Blasen/Sek. im Wäscher. Das Wasserbad, in das das Probierglas mit dem Alkoholdestillat eingetaucht ist, wird zum Kochen erhitzt und während der ganzen Versuchsdauer so belassen. Einige Minuten nach

[1]) F. Emich, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 34 (1931); Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., S. 53 (1926). — [2]) Monatsh. f. Chem. 38, 219 (1917). — [3]) Auch Äthylbenzoatdarstellung.

Öffnen des Kippapparates wird die Jodwasserstoffsäure für die ganze Versuchsdauer (30—50 Minuten) zum mäßigen Sieden erhitzt. Nach Auftauen wird das Wasser aus der Vorlage abgezogen, das gelbe Öl am Boden mit Capillarpipette in ein Emichspitzzentrifugenglas gebracht und nach Durchrühren mit je einem Wassertropfen mehrmals zentrifugiert. Das gereinigte Äthyljodid wird durch Siedepunktsbestimmung nach F. Emich[1]) usw. identifiziert. IV. Die quantitative Bestimmung von $C_2H_5OH$-Spuren beruht auf der Mikro-Methoxyl-Methode von F. Pregl[2]) und ermöglicht eine Bestimmung in Lösungen von 0,02% und weniger, bei einer Gesamtmenge von 0,1—1,0 *mg* $C_2H_5OH$. Apparatur wie für den qualitativen Alkoholnachweis, nur ist eine Pregleprouvette mit alkoholischer $AgNO_3$-Lösung ohne Kühlung vorgelegt. Zuerst füllt man den Methoxyl-Apparat in bekannter Weise. Man gibt 5 *ccm* Gewebsdestillat in die Eprouvette mit Ableitungsrohr, dessen Capillarende in die Jodwasserstoffsäure gut eintaucht. Nach Verbinden wird zuerst die Säure zum gelinden Sieden erwärmt, dann wird die $AgNO_3$-Eprouvette vorgelegt, der Kippapparat geöffnet, erst dann das Wasserbad unter der Ableitungseprouvette erwärmt. Verarbeitung der Fällung nach Pregl. Außer dem Addenden von A. Friedrich[3]) (+0,12 *mg* AgJ) werden 0,153 *mg* für unzureichende Alkoholausbeute aus 5 *ccm* Destillat addiert.

Glycerin in Fetten und Ölen bestimmt B. Flaschenträger[4]) in der Apparatur von R. Neumann[5]), dessen Arbeitsweise auf Mikromaßstab übertragend: Man wägt 15—25 *mg* Fett ein. Öl oder Glycerin wird am besten in Capillaren eingewogen, wie zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes[6]). Man pipettiert 1,5 *ccm* Jodwasserstoffsäure (D 1,96, reinst, Kahlbaum) und 2—3 Tropfen Essigsäureanhydrid in das Kölbchen, gibt zwei Siedesteine dazu und dichtet den Schliff mit 1 Tropfen Jodwasserstoffsäure. Dann gibt man 1,5 *ccm* P-Aufschwemmung und 30%ige $CdSO_4$-Lösung in den Aufsatz, dichtet dessen Schliff mit Wasser und legt 5 *ccm* alkoholische $AgNO_3$-Lösung vor. Das Kohlendioxyd aus dem Kippapparat wird mit kaltgesättigter Sodalösung gewaschen und der $CO_2$-Strom vor und nach Füllung der Apparate auf eine Blase/Sek. in der $AgNO_3$-Lösung eingestellt. Man erwärmt das Reaktionskölbchen in einem Becherglas-Ölbad in 10—12 Minuten auf 100°, dann in 3 Minuten auf 112—115°. Diese Temperatur wird 20—25 Minuten bis zum Zusammenballen und Absetzen des Ag-Doppelsalzes aufrecht erhalten. Man steigert die Temperatur langsam auf 135°, wo man 10 Minuten stehen bleibt. Nach Entfernen des Bades läßt man 10 Minuten abkühlen. Zerlegung und Wägung des Niederschlages nach F. Pregl[7]) (Blindversuche mit den Reagenzien!).

---

[1]) a. a. O. — [2]) a. a. O. — [3]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **163**, 141 (1927); Mikrochemie **7**, 191 (1929). — [4]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 89 (1929). — [5]) Ztschrft. f. angew. Chem. **30**, 234 (1917); vergl. diese Ztschrft **58**, 37 (1919); siehe auch S. Zeisel und R. Fanto, diese Ztschrft. **42**, 549, 579 (1903); Ztschrft. f. angew. Chem. **16**, 413 (1903); R. Guillemet, Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 1547 (1932); vergl. diese Ztschrft. **97**, 128 (1934). — [6]) B. Flaschenträger, Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 717 (1926). — [7]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. S. 198 (1930).

L. Rosenthaler[1]) verseift mit absolut-alkoholischer Kali- oder Natronlauge[2]) Öle, Fette und höhere Fettsäuren auf dem Objektträger, fallweise nach vorherigem Schmelzen. Bei Ölen und Fettsäuren treten Nädelchen und Stäbchen auf. Differentialdiagnose ist unmöglich, nur Rizinusöl bildet in der Kälte rundliche Aggregate, oft wellig umrissen. Öl und Fett sind in Schnitten nur allgemein, nicht lokal nachweisbar (2 Bildertafeln im Original).

Zur Charakterisierung kleiner Fettmengen (in Bakterienstämmen) bestimmte Erwin Chargaff[3]) 1. die Mikrojodzahl, im wesentlichen nach J. Hanuš[4]): Man wägt 0,01—0,02 *g* Substanz in Glasbecher ($10 \times 7{,}5$ *mm*) ein, löst in 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem, unten spitzem Stopfen in 1 *ccm* $CCl_4$ (Kahlbaum, p. a.) und versetzt bei konstanter Auslaufzeit mit 2 *ccm* JBr nach Hanuš[5]). Die verschlossenen Kolben stehen ½ Stunde im Dunkeln, dann läßt man 10 *ccm* wäßriger 2%iger KJ-Lösung einfließen. Titration mit 0,05 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. 2. Verseifungszahl: 0,015—0,03 *g* Probe werden wie oben gewogen und in 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit einem mit Natronkalkrohr versehenen Rückflußkühler (Kölbchen vor Gebrauch mit Na-Propylatlösung erhitzt) mit 5 *ccm* 0,1 n-Na-Propylatlösung[6]) ½ Stunde erhitzt, immer unter denselben Bedingungen. Nach Zusatz von 2 *ccm* Wasser und 1 Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung titriert man mit 0,05 n-Schwefelsäure bis eben zur Entfärbung. Nach Erwärmen wird zu Ende titriert. 3. Säurezahl: Titration mit 0,03 n-alkoholischer Kalilauge.

G. Gorbach und A. Sablatnög[7]) bestimmen das Unverseifbare in 2—3 *mg* Lipoidextrakt (z. B. von Bakterien), wie folgt: Von der Toluollösung der Probe wird mit Mikropipette ein 2—3 *mg* entsprechender Teil in das Verseifungskölbchen A gebracht. Es faßt 1—1,5 *ccm* und trägt einen Glasansatz. Nach Abdunsten des Toluols im Vakuum wird auf der Mikrowaage gewogen. A kommt in ein größeres und weiteres Schälchen B. Die Einwage wird mit 0,4—0,6 *ccm* eines Gemisches von zwei Teilen alkoholischer Natronlauge und einem Teil Toluol versetzt. A und B werden auf einen Preglblock gestellt und mit einem auf Gummiring ruhenden Mikrokühler E bedeckt, der am Trockenblock festgeklammert wird. Man erwärmt langsam auf 120—130°, ohne zu kochen. (Höchstens 1 Stunde Verseifungsdauer.) Nach Entfernen des Kühlers dampft man fast ganz ab und setzt 1 *ccm* kaltgesättigter wäßriger $Ba(OH)_2$-Lösung (2%ig an $BaCl_2$) zu. Ohne zu kochen, wird fast eingetrocknet, unter zeitweisem Zerreißen der Carbonathaut mit Glasstäbchen, das mitextrahiert wird (½ Stunde). A und B werden auf 1 Stunde in einen heizbaren Vakuumexsiccator von 30—50° gebracht.

[1]) Mikrochemie **8**, 72 (1930); Schweizer Apoth. Ztg. **58**, 545 (1920). — [2]) Event. mit methylalkoholischer Kalilauge oder $NaOCH_3$. — [3]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **199**, 221 (1931). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **4**, 913 (1901); vergl. diese Ztschrft. **72**, 163 (1927); siehe auch A. Grün, Analyse der Fette und Wachse, I, S. 178 (1925); vergl. diese Ztschrft. **67**, 234 (1925/26). — [5]) 13 *g* $J_2$ + 8 *g* $Br_2$ in 1 *l* Eisessig. — [6]) Eine auf 0,1 n-Lösung berechnete Menge blanken Natriums wird in absolutem n-Propylalkohol gelöst. — [7]) Mikrochemie **14**, 256 (1934).

Nun bringt man A mit B auf ein Donau-Pt-Filterschälchen[1]) oder ein gleich großes Schälchen aus Papier Nr. 598 oder 602 von Schleicher & Schüll. Man setzt mittels Pinzette einen Mikroheber in A (Lumen 0,2 *mm*), einen zweiten (0,6—0,8 *mm* l. W.) in B. Statt der Heber kann man Papierstreifchen verwenden. Man bringt das Ganze auf das Sinterglastrichterchen des Extraktionsapparates von G. Görbach[2]), pipettiert 4 *ccm* Petroläther (niedrig siedend, über Natrium getrocknet) auf den Boden des Apparates und extrahiert meist 2 Stunden. Nach Erkalten wird das Wägekölbchen mit den vereinigten Extrakten im Vakuumexsiccator abgedunstet und hier der Rückstand 10 Minuten zur Gewichtskonstanz getrocknet. Wägung auf einer Donauschen oder anderen Mikrowaage. Bei weniger als 2% Unverseifbarem ist die Einwage zu vergrößern (2 Zeichnungen im Original).

Die Milchsäurebestimmung von Theodore E. Friedemann, Margherita Cotonio und Philip A. Shaffer[3]) wurde von William B. Wendel[4]) kleineren Flüssigkeitsmengen angepaßt, insbesondere Blutfiltraten, die einem Blutvolumen von 0,5—1 *ccm* entsprechen. Die Apparatur[5]) besteht aus einem innen gezähnten Rückflußkühler[6]), der an einen Kochkolben mit eingeschliffenem Aufsatz[7]) angeschmolzen und mit einer Vorlage samt Absorptionsturm verbunden ist[8]). In den Aufsatz wird mit $NaHSO_3$ und Lauge gereinigte Luft (oder ein Gas) eingeleitet (Zeichnung im Original). Ausführung: 20—30 *ccm* Milchsäurelösung, eine Spur Talkum und 5 *ccm* $MnSO_4$-Reagens (m-Lösung von $Na_2SO_4$ in 0,5 n-Schwefelsäure, die 5% $MnSO_4$ enthält) werden in den Kochkolben B, 5 *ccm* 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung in den Aufsatz A gebracht. 2 *ccm* 1%iger $NaHSO_3$-Lösung[9]) werden in die Vorlage D eingemessen. Nun wird am Oberende des Absorptionsturms E mäßig gesaugt. Die Austrittstemperatur während des Luftdurchleitens wird durch Kühlwasserregelung auf 25—30° gebracht. B wird durch Mikrobrenner erhitzt. Nach Beginn des Kochens läßt man die $KMnO_4$-Lösung langsam zutropfen. Nach 25—30 Minuten wird Kochen und Luftdurchleiten eingestellt. E wird 2mal mit je 2 *ccm* Wasser in D ausgespült. Den Großteil des überschüssigen Bisulfits oxydiert man mit 0,3—0,4 n-Jodlösung, bestimmt den ersten Endpunkt und das gebundene Bisulfit mit 0,01—0,005 n-Jodlösung (Mikrobürette mit abnehmbarer Glasspitze) und entfernt den so erhaltenen Jodüberschuß mit einigen Tropfen verdünnter Bisulfitlösung. Blindwerte! Allenfalls verwendetes Filtrierpapier wird entweder unmittelbar vor Gebrauch gewaschen und getrocknet oder es ist sein Blindwert festzustellen. Brenztrauben-

[1]) Julius Donau, Monatsh. f. Chem. **60**, 129 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 354 (1934). — [2]) Mikrochemie **12**, 161 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 368 (1934). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **73**, 335 (1927); vergl. diese Ztschrft. **77**, 472 (1929). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **102**, 47 (1933). — [5]) Arthur H. Thomas Company, Philadelphia. — [6]) E. S. West, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 199 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 450 (1931). — [7]) Siehe C. A. Mawson und A. D. Ritchie, Biochem. Journ. **26**, 615 (1932). — [8]) Siehe auch H. A. Davenport und Helen K. Davenport Journ. of Biol. Chem. **76**, 651 (1928). — [9]) Für erwartete Milchsäuremengen von 1 *mg* und mehr: 2%ige.

säuremengen von 0,4—0,04 *mg* sind nach Reduktion ebenso genau bestimmbar wie größere Mengen nach William B. Wendel[1]). Bei Brenztraubensäure-Bestimmungen ist statt des störenden Oxalats NaF als Antikoagulans zu verwenden.

Henry Tauber[2]) weist Monosaccharide neben reduzierenden Disacchariden, wie folgt, nach: Die Probelösung ist so zu verdünnen, daß die Gesamtreduktion, nach St. R. Benedict[3]) oder H. C. Hagedorn und B. N. Jensen[4]) bestimmt, bei Glucose-Lactose-Gemischen 0,05 bis 1,25 *mg/ccm* (als Glucose) betragen soll. Gesamtreduktion für Glucose-Maltose-Gemische: Höchstens 0,5 *mg/ccm*. Saccharose stört nicht bis 2,5 *mg/ccm*. In ein Mikroprobierglas bringt man 1 Tropfen (0,05 *ccm*) eines neutralen Gemisches von Mono- und Disaccharid, in ein zweites 1 Tropfen destilliertes Wasser. In jedes Glas gibt man 1 Tropfen modifiziertes Barfoedreagens[5]), stellt beide auf 8 Minuten in kochendes Wasser und läßt 2 Minuten erkalten. Man setzt je 1 Tropfen Molybdatlösung nach Stanley R. Benedict[6]) zu, nach 2 Minuten unter Umschütteln je 10 Tropfen destilliertes Wasser: Blaufärbung zeigt Monosaccharide an. Liegen nur Disaccharide vor, so sind beide Lösungen hellgrün[7]). Chloride und andere anorganische Salze stören. Bis 1,5 *mg* NaCl/*ccm* sind ohne Einfluß[8]). Kleinste nachweisbare Menge Monosaccharid: 0,0025 *mg* (1 Tropfen). 10fache Maltose- (25fache Lactose)-menge neben Monosaccharid stört nicht, ebensowenig Saccharose in noch größeren Mengen.

H. Tauber[9]) übertrug den Zuckernachweis mit der Benedictschen Lösung[10]) in Harn und anderen Lösungen auf den Mikromaßstab.

Die Mikrobestimmung der Fructose in 0,2 *ccm* Fingerbeerenblut führen Hermann Steinitz und Ilse von Riesen[11]) folgendermaßen

---

[1]) Journ. of Biol. Chem. **94**, 717 (1931/32). — [2]) Mikrochemie **14**, 167 (1934); s. auch H. Tauber und I. S. Kleiner, Journ. of Biol. Chem. **99**, 249 (1932). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **92**, 141 (1931). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **68**, 317 (1926). — [5]) 24 *g* Cu-Acetat, Merck chemisch rein, werden in 450 *ccm* siedendem Wasser gelöst; ein etwaiger Niederschlag wird nicht abfiltriert. Zur siedenden Lösung werden 25 *ccm* 8,5%iger Milchsäure gegeben; man schüttelt, kocht kurz auf, filtriert nach dem Erkalten und füllt auf 500 *ccm* auf: Unbegrenzt haltbar. — [6]) Journ. of Biol. Chem. **92**, 141 (1931): 150 *g* ammoniakfreie, chemisch reine Molybdänsäure und 75 *g* chemisch reine wasserfreie Soda werden in einem Erlenmeyerkolben mit insgesamt 500 *ccm* Wasser anteilweise unter Schütteln versetzt. Man erhitzt bis zur Lösung fast der ganzen Molybdänsäure, filtriert, versetzt das Filtrat mit 300 *ccm* 85%iger Phosphorsäure und füllt nach dem Erkalten zum Liter auf. — [7]) Siehe auch H. Tauber und I. S. Kleiner, a. a. O.; dieselben, Journ. of Biol. Chem. **100**, 749 (1933). — [8]) Siehe auch W. H. Welker, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**, 2227 (1915). — [9]) Mikrochemie **14**, 169 (1934); siehe Stanley R. Benedict, Journ. of Biol. Chem. **5**, 485 (1909); vergl. diese Ztschrft. **49**, 54 (1910); Journ. Americ. Med. Ass. **57**, 1193 (1911). — [10]) 17,3 *g* $CuSO_4$ kryst., 173,0 *g* Na-Citrat, 100 *g* wasserfr. Soda (200 *g* kryst.). Na-Citrat und -Carbonat werden in 750 *ccm* Wasser gelöst und filtriert. Die Kupfersulfat-Lösung wird mit dieser Lösung vermischt. Auffüllen zum Liter. — [11]) Biochem. Ztschrft. **252**, 201 (1932); unabhängig davon S. Steinberg, Ter. Arch. 8, 687 (1930) (russ.); durch Ber. d. ges. Phys. u. exp. Pharm. **61**, 723 (1931).

aus: Reagenzien: 1. Enteiweißungsstammlösungen nach H. C. Hagedorn und B. N. Jensen[1]). 2. a) Diphenylamin, 20%ige absolut-alkoholische Lösung, b) 25%ige Salzsäure[2]). 3. Isoamylalkohol, p. a., Kahlbaum. 4. 0,2%ige Stammlösung von Laevulose purissim. cryst. Merck mit einigen Tropfen Toluol. Die Enteiweißung ist ähnlich wie bei Hagedorn-Jensen. Farbreaktion: 1,5 *ccm* Enteiweißungsfiltrat, entsprechend 0,1 *ccm* Blut, werden in einem trockenen Reagensglas mit 0,15 *ccm* Diphenylaminlösung und 1,5 *ccm* Salzsäure versetzt. Nach Schütteln kocht man 20 Minuten im wallenden Wasserbad, kühlt ab, fügt 1,5 *ccm* Amylalkohol zu und vergleicht rasch mit der ebenso behandelten Farbreihe[3]). Herstellung der Lösung: Normales, fructosefreies Menschen- oder Tierblut wird wie die Probe enteiweißt, 5 Minuten gekocht und filtriert: „Vergleichsblut". Die Fructosestammlösung wird damit 1:50 verdünnt, entsprechend einer Fructoselösung von 0,004%. 6—10 Gläser werden mit 0,1, 0,2 usw. *ccm* dieser Mischung beschickt; jedes Glas wird mit dem „Vergleichsblut" aufgefüllt, dazu kommen je 0,15 *ccm* (2 a) und 1,5 *ccm* (2 b). Glas 1 enthält 0,004 *mg* (4 *mg*-%) Fructose usw. Zwischen 2 und 40 *mg*-% sind Zwischenwerte bis auf 1 *mg*-% schätzbar: Tageslicht, weißer Hintergrund. Glucose stört erst bei Blutzuckerwerten über 250 *mg*-%, aber selten mehr, als 4—6 *mg*-% Fructose entspricht.

Die Mikro-Fructosebestimmung neben Glucose, anderen Aldosen und Saccharose von Felix Fischl[4]) gründet sich u. a. auf die Methode von R. Ofner[5]). Reagenzien: 1. Cu-Lösung nach Ofner: 15 *g* wasserfreie, reine Soda, 5 *g* $CuSO_4$ . 5 $H_2O$, 300 *g* Seignettesalz und 100 *g* reinstes Natriumphosphat ($Na_2HPO_4$ . 12 $H_2O$) werden in einem 1-Litermeßkolben mit 900 *ccm* Wasser möglichst vollständig bei Zimmertemperatur gelöst, dann etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad. Nach Abkühlen wird aufgefüllt, mit zwei Löffeln Aktivkohle geschüttelt und filtriert. Dunkel in Schliffflasche nicht zu lange aufbewahren. 2. 0,01 n-Jodlösung (1 *ccm* entspricht praktisch 1 *mg* Fructose). 3. 0,01 n-Thiosulfatlösung. 4. Stärkelösung. 5. Etwa n-Salzsäure [42 *ccm* Salzsäure (D 1,19) auf 500 *ccm*]. Ausführung: Die Probelösung ist auf etwa 0,5% Zuckergehalt zu verdünnen, fallweise vorher zu neutralisieren. Falls mit Bleisalzen geklärt wurde, ist das Blei mit $Na_2SO_4$ zu entfernen. Man versetzt 10 *ccm* dieser Lösung mit 30 *ccm* Cu-Lösung in einem 150 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen. Es ist mit eingekerbtem Stöpsel samt geprüftem, mindestens in halbe Grade geteiltem Thermometer verschlossen, das in die Flüssigkeit taucht. Man erzielt durch leichtes Schwenken des Kölbchens in einem auf 70° vorgewärmtem

---

[1]) Biochem. Ztschrft. **135**, 46 (1923); **137**, 92 (1923); vergl. diese Ztschrft. **68**, 317 (1926). — [2]) A. Ihl, Chem. Ztg. **9**, 231, 451, 485 (1885); vergl. diese Ztschrft. **24**, 601 (1885); A. Ihl und A. Pechmann, Ber. österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind. S. 106 (1884); vergl. diese Ztschrft. **48**, 200 (1909). — [3]) S. van Creveld, Ned. Tijdschrift Geneesk. **70**, II, 2779 (1926); Klin. Wochenschrft. **6**, 697 (1927); vergl. diese Ztschrft. **78**, 394 (1929); Arch. néerl. Physiol. **13**, 512 (1928); S. van Creveld und W. L. Ladenius, Ztschrft. f. klin. Med. **107**, 328 (1928). — [4]) Chem. Ztg. **57**, 393, 496 (1933). — [5]) Ztschrft. f. Zucker-Ind. Tschechoslowak. Republ. **53**, 733 (1929); **56**, 249 (1932); zahlreiche Literatur im Original.

Wasserbad (mit Thermometer) eine Innentemperatur von 65° (Badtemperatur 68—69°) und hält sie genau 5 Minuten ein. Dann kühlt man möglichst rasch auf Zimmertemperatur ab. Man spült das Innenthermometer mit 20 *ccm* dest. Wasser ab, läßt etwa 15 *ccm* der n-Salzsäure die Kolbenwand hinablaufen, ohne zu schütteln, setzt einige *ccm* 0,01 n-Jodlösung zu, schüttelt und fügt Jodlösung zu (insgesamt 30—60 *ccm*). Man läßt unter Umschütteln genau 2 Minuten stehen und titriert mit $Na_2S_2O_3$ zurück. Verbrauchte *ccm* Jodlösung (von 0,5 *ccm* aufwärts) = *mg* Fructose in der Probe. 1 *mg* Fructose neben 49 *mg* Glucose ist noch nachweisbar und bestimmbar.

Der Mikroabsorptionsapparat zur Bestimmung flüchtiger Substanzen, insbesondere von Ammoniak, von Edward Joseph Conway und Alfred Byrne[1]) ist eine säurefeste, dickwandige Petrischale, auf deren Boden konzentrisch ein Glasring von halber Höhe der Außenwand aufgeschmolzen ist. Der geschliffene Oberrand der Außenwand ist während der Absorption mit Glasplatte verschlossen [Zeichnung im Original[2])]. In die Mittelkammer bringt man 1 *ccm* gestellte Säure, deren Stärke dem erwartetem $NH_3$-Gehalt angepaßt ist, in die Außenkammer eine gemessene Menge Probeflüssigkeit. Der geschmierte Deckel wird aufgesetzt. Man neigt den Behälter leicht, schiebt den Deckel nur ein wenig zurück, um rasch etwa 1 *ccm* Lauge einzupipettieren, schließt und läßt das Gefäß rund 10 Sekunden langsam kreisen. Dann bleibt es 90—100 Minuten bei Zimmertemperatur stehen (1 Stunde bei 38°). Die Säure in der Innenkammer wird mit Lauge titriert. (Für $NH_3$ unter 0,14 *mg* carbonatfrei.) Beschlagbildung ist ohne Einfluß. Reagenzien: 1. Modifizierter Indikator nach Shiro Tashiro[3]): Zu 200 *ccm* 0,1%iger Methylrotlösung in reinem Alkohol setzt man 50 *ccm* einer ebensolchen Methylenblaulösung. In brauner Flasche aufbewahren. Zum Gebrauch versetzt man 1 Vol. mit 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser. Dann gibt man (möglichst $CO_2$-freie) Lauge bis zum Verschwinden der Rotfärbung zu. Für jede Bestimmung nimmt man einige Tropfen. Endpunkt: Verschwinden der letzten Rötungsspur. 2. Säure: Aus n-Schwefelsäure verdünnt; für starke Verdünnungen nimmt man $CO_2$-freies Wasser. Man kann die Titriersäure auch mit 20%igem Alkohol bereiten. Sie enthält in 100 *ccm* 1 *ccm* Indikator-Stammgemisch, das, mit etwas Wasser versetzt, sorgfältig neutralisiert und vor dem Auffüllen zugesetzt wird. Monatelang haltbar. 3. Lauge: Bei weniger als 0,01 n $CO_2$-frei. 4. $CO_2$-freies Wasser: Ein 6-Literbehälter mit dest. Wasser wird etwa 4 Stunden an der Saugpumpe gelassen, dann läßt man die Luft durch starke Lauge und entsprechende Schutzröhren zurückströmen. Das Gefäß wird nun durch ein Natronkalkrohr geschützt. 5. Für Zimmertemperatur schmiert man mit Vaselin, für Temperaturen über 38° mit einem Gemisch von

[1]) Biochem. Journ. **27**, 419 (1933), siehe auch A. Durig, Biochem. Ztschrft. **4**, 65 (1907) und C. Neuberg, Der Harn, S. 91 (1911). — [2]) 67 (61) *mm* Durchm. außen, 40 (35) *mm* innen, 10 *mm* Innenhöhe (Außenring), 5 *mm* Innenhöhe (Innenring). — [3]) Americ. Journ. Physiol. **60**, 519 (1922).

3 Teilen Vaselin und 1 Teil Paraffin. Bis 50 Bestimmungen sind gleichzeitig ausführbar.

Mit diesem Apparat bestimmt Edward Joseph Conway[1]) Harnstoff und Ammoniak in Körperflüssigkeiten. Reagenzien: 1. 0,00667 n-Schwefelsäure, durch Auffüllen von 33,33 *ccm* n-Schwefelsäure in 500 *ccm*-Kolben mit $CO_2$-freiem Wasser bereitet. Diese Lösung wird 10fach verdünnt und ist in paraffinierter oder Pyrexflasche, mit Pyrex-Natronkalkrohr und -Heberrohr verschlossen, unbegrenzt haltbar. 2. $CO_2$-freie 0,00267 n-Natronlauge, aus $CO_2$-freier Lauge bereitet und wie die Säure aufbewahrt. Die verdünnte Lösung hält sich rund eine Woche. 3. Ureasephosphatlösung, nach E. G. Schmidt[2]), leicht modifiziert: 22 *g* fein gepulverter Permutit werden mit 2%iger Essigsäure und 2mal mit dest. Wasser gewaschen, dann mit 45 *g* fein gepulvertem Sojabohnenmehl und 75 *ccm* dest. Wasser gemischt. Nach ungefähr ½stündigem Schütteln mischt man mit 225 *ccm* reinem Glycerin. Vom Filtrat wird folgende Gebrauchslösung für jede Bestimmung frisch bereitet: 1 Volumen Glycerinauszug + 1 Volumen Phosphatlösung[3]), auf 10 Volumina verdünnt. a) Titration: In die Innenkammer einer getrockneten Schale (siehe oben) gibt man 1 *ccm* der Lösung (1), in die Außenkammer 0,2 *ccm* Blut, ohne es auszubreiten. Aufs Blut tropft man 0,5 *ccm* der Lösung (3). Nach Aufsetzen des Deckels wird gemischt und 15 Minuten bei Zimmertemperatur (10 Minuten bei 38°) stehengelassen. Laugezusatz usw. wie in der vorhergehenden Arbeit. Man titriert mit der Lösung (2) aus 2 *ccm*-Mikrobürette mit Natronkalkrohr. Von frischen Reagenzienansätzen sind Blindwerte zu bestimmen; bei manchen Krankheiten oder nach langem Stehen des Blutes macht man Blindwerte mit Blut + Lauge allein. Berechnung: (Volumen der Titrierlauge minus Blindwert) × 40 = *mg*-% Harnstoff. (Pipettenfaktor berücksichtigen!) b) Neßlerisierung: Man gibt in die Innenkammer 1 *ccm* 0,1- oder 0,01 n-Schwefelsäure. Bis zum Ende der Absorption wie a). Die Innenkammer wird durch Gummikappenpipette unter Nachwaschen in einen 25 *ccm*-Meßkolben entleert. Man setzt 5 *ccm* Neßlerlösung nach O. Folin und Hsien Wu[4]) zu, schüttelt und füllt auf. Colorimeterstandard: Auffüllen von 16,6 *ccm* 0,1 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung zum Liter. 2 *ccm* davon werden mit Neßler-Reagens wie vorher behandelt. $\frac{\text{Standard}}{\text{Probe}} \times 50 = mg\text{-}\%$ Harnstoff. Das Ammoniak des Blindwertes wird auf *mg*-% Harnstoff entsprechend obiger Formel umgerechnet. Für Enteiweißungsfiltrat (z. B. Folin-Wu): Wie vorher, nur nimmt man 1 *ccm* Wolframatfiltrat. Säure und Lauge 5mal stärker als a). Bei 1 *ccm* Vollblut ist die Absorption etwas verzögert. Harnstoff in 0,2 *ccm* 50fach verdünntem Harn: Wie im Blut (mit weiterem Blindwert für das Harn-Ammoniak, am einfachsten mit verdünntem Harn + Lauge in denselben Raummengen wie oben). Nach Bestimmung der aus

[1]) Biochem. Journ. **27**, 430 (1933). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **78**, 53 (1928). — [3]) 69 *g* $NaH_2PO_4$ und 179 *g* kryst. $Na_2HPO_4$ in 100 *ccm* dest. Wasser gelöst. Im Eisschrank aufbewahren. — [4]) Journ. of Biol. Chem. **38**, 81 (1919); vergl. diese Ztschrft. **63**, 74 (1923); **66**, 196 (1925).

dem Harnstoff allein stammenden $NH_3$-Menge (in *ccm* Titrierlauge) ist die Berechnung wie oben. Auch auf größere Volumina anwendbar. Harn-Ammoniak: 0,2 *ccm* des 4fach verdünnten Harnes werden nach einer der vorhergehenden Methoden analysiert, aber ohne Urease. 1 Stunde (Zimmertemperatur) oder 40 Minuten (38°). Blindwert mit Lauge und Säure allein. Berechnung: Wie bei Harnstoff in 0,2 *ccm* Blut, multipliziert mit $\frac{17}{30}$[1]).

Zur Mikro-Reststickstoffbestimmung bei der Carcinomreaktion enteiweißen Hans J. Fuchs und M. v. Falkenhausen[2]) 1 *ccm* Serum in einem Reagensglas mit 11,0 *ccm* 2,5%iger Trichloressigsäure von 20—25° C[3]). Man schüttelt und filtriert sofort durch gewöhnliches Schleicher & Schüll-Filter (7 *cm* Durchmesser) in ein zweites Probierglas unter Bedecken des Trichterchens. 8 *ccm* des Filtrats werden in das Verbrennungskölbchen gebracht. Statt der von Parnas-Wagner und Pregl[4]) benutzten, dient eine völlig geschlossene Schwadenabsaugvorrichtung[5]), deren Querrohr an jedem Ende einen Normalschliff trägt, einerseits für das Rückschlagventil der Saugpumpe, andererseits für eine Schwefelsäure-Waschflasche mit Glasfilter (zur Befreiung der Eintrittsluft von $NH_3$). Auf die Zersetzungskölbchen passen Normalschliff-Winkelrohre, die mit Schlauchstücken an Tuben des Querrohrs befestigt sind[5]). Veraschung mit 1 *ccm* Schwefelsäure (Merck, N-frei) 1:1 (4%ig an $HClO_4$). Nach Erkalten wird mit genau 35 *ccm* dest. Wasser, je 1 *ccm* 1%iger Gummi Ghatti-Lösung und 2 *ccm* Neßlerreagens Merck versetzt, sanft geschwenkt, nach Zusatz von 4 *ccm* 40%iger Natronlauge und Schwenken auffüllt, mit Normstopfen verschlossen, gemischt und in einem Keilcolorimeter[6]) verglichen. Herstellungsvorschrift der Gummi Ghatti-Lösung[7]), verschiedene Winke und Abbildungen im Original.

Nach Zersetzung stickstoffhaltiger Substanz in einem markierten Jenaer Probiergläschen mit Schwefelsäure und Auffüllen auf 5 *ccm* destillieren S. Balachowski und B. Bruns[8]) wie folgt: Ein aliquoter Teil kommt in Kammer A (am Ende des linken Schenkels eines zweischenkligen Gefäßes mit Glashahn am Schliffstopfen), in Kammer B eine passende Laugenmenge. Kugel C am Ende des rechten Schenkels enthält gestellte Schwefelsäure. Man evakuiert bis zum beginnenden Sieden der Flüssigkeit, schließt den Hahn, mischt den Inhalt von A und B, taucht diesen Schenkel in ein Gefäß mit warmem und den rechten in eines mit kaltem Wasser. Destillationsdauer 15—30 Minuten bei einem Temperaturunterschied von 30—40°. Die Vorlagesäure wird mit Hilfe

[1]) Auf größere Volumina verdünnten oder unverdünnten Harns anwendbar. — [2]) Biochem. Ztschrft. **245**, 304 (1932); siehe auch Hans J. Fuchs, Klin. Wochenschrft. **9**, 1990 (1930). — [3]) Siehe Alma Hiller und D. D. van Slyke, Journ. of Biol. Chem. **53**, 253 (1922). — [4]) Vergl. J. Ch. Kotljar, diese Ztschrft. **100**, 104 (1935). — [5]) Bei H. L. Kobe, Berlin N 4, Hessische Str. 8—12. — [6]) Beschreibung angekündigt. — [7]) Siehe auch O. Folin und W. Denis, Journ. of Biol. Chem. **26**, 473 (1916). — [8]) Biochem. Ztschrft. **256**, 292 (1932); vergl. auch hierzu diese Ztschrft. **93**, 73 (1933).

eines langen, am Bürettenende befestigten Glasrohrs direkt im Apparat titriert. (Auch zur $CO_3''$-, $Cl'$- und Halbmikro-N-Bestimmung verwendbar.) (Skizze im Original.)

Die Titrimetrie kleinster Ammoniakmengen nach Torsten Teorell[1]), über die schon berichtet ist, beruht auf der Reaktion von $NH_3$ mit überschüssigem Natriumhypobromit. Erwähnt sei hier nur noch das damals nicht berücksichtigte Destillationsverfahren.

Der Apparat ist eine Modifikation des Apparates von J. K. Parnas und Richard Wagner[2]) (Zeichnung im Original). Je eine kurze Gummiverbindung ist nur zwischen Dampfentwickler und Destillierkolben sowie hinter der Vorlage angebracht, sonst sind nur Schliffe vorhanden. Die Apparatur wird vor der Bestimmung durch einen Ansatz im Stopfen des aufgeschliffenen Vorlagekölbchens und einen Dreiweghahn evakuiert. Das Wasser im Dampfentwickler ist mit Phosphorsäure angesäuert. Zur Verhinderung des Schäumens gibt man in den Destillierkolben 2 *ccm* Paraffinöl. Alkalisiert wird mit 4 *ccm* ausgekochter gesättigter Boraxlösung nach Parnas ($p_H = 9{,}2$). Die Vorlage enthält 2 *ccm* etwa 0,005 n-Salzsäure. Die Destillation erfolgt durch vorsichtiges Dampfeinleiten in die evakuierte Apparatur, meist 10 Minuten. Nach Schließen der Dampfzufuhr und des Vakuumdreiweghahnes wird sofort der Einfülltrichterhahn vorsichtig geöffnet. Die Titration erfolgt am besten direkt in der Vorlage.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

[1]) Biochem. Ztschrft. **248**, 246 (1932); vergl. diese Ztschrft. **93**, 72 (1933). — [2]) Biochem. Ztschrft. **125**, 253 (1921); vergl. diese Ztschrft. **69**, 72 (1926); J. K. Parnas und J. Heller, Biochem. Ztschrft. **152**, 1 (1924); vergl. diese Ztschrft. **69**, 368 (1926); J. K. Parnas und A. Klisiecki, Biochem. Ztschrft. **173**, 224 (1926); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **100**, 104 (1935).

## Berichtigung.

In Heft 9/10 des Bandes **100** muß es auf Seite 333, Zeile 10 von oben heißen „0,5 *g* HgO" statt „5 *g* HgO", auf Seite 335, Zeile 13 von unten „seleniger Säure" statt „schwefliger Säure", auf Seite 338, Fußnote 3, Zeile 24 von unten „$H_2TeO_4$" statt „$TeO_4$", auf Seite 341, Zeile 1 von oben „0,10 133 *g* Te + 20 *ccm* Schwefelsäure" statt „0,10 133 *g* Te + 20 *ccm* Schwefelsäure + 1 *g* $(NH_4)_2SO_4$".

In demselben Heft muß der Absatz Seite 337, Zeile 8—11 von oben heißen: „Die Angaben von Davis und Wise (0,005 *g* und 0,1 *g*) weisen auf eine Abhängigkeit hin, während die Angaben von Snider und Coleman, die nur zwei Punkte (0,1 *g* und 0,25 *g*) untersucht haben, sich in beliebiger Richtung deuten lassen und nach Ranedo keine Abhängigkeit besteht".

# Qualitative Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie.

Von

**A. Schleicher.**

[Eingegangen am 6. März 1935.]

In meinem ersten Beitrag zu dieser Frage[1]) wurde gezeigt, daß durch die Elektrolyse einer Metallsalzlösung eine Trennung und Anreicherung der zu bestimmenden Metalle erzielt wird und durch anschließendes Verdampfen im elektrischen Funken 10—100 $\gamma$ derselben nachgewiesen werden können. Die Fällung erfolgte aus einem Flüssigkeitsvolumen von 50—100 *ccm* auf ein Drahtnetz von 33 *qcm* Oberfläche.

Eine Steigerung der Empfindlichkeit für mikroanalytische Zwecke war danach nur durch Verkleinern der Oberfläche und eine entsprechende Verringerung des Volumens zu erwarten. Meine Versuche — gemeinsam mit Nora Kaiser durchgeführt — zeigten in der Tat, daß bei einer Oberfläche von nur 2 *qcm* die Nachweismöglichkeit auf 1—10 $\gamma$ hinunterging. Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit war somit durch Fällung auf den Querschnitt, bezw. die Spitze eines Drahtes zu erwarten, wie ihn bereits E. Bayle und L. Amy[2]) verwendet haben, und zugleich durch die Anwendung des inzwischen von Wa. Gerlach[3]) empfohlenen Abreißbogens zur Emission der Grundlinien der Metalle.

## Der Abreißbogen für Lösungen.

Bei diesem tritt ein Gleichstrom von 220 Volt von der Flüssigkeitsoberfläche zu einer Drahtkathode über, wird aber mechanisch unterbrochen, indem der Draht abwechselnd in die Flüssigkeit getaucht und aus ihr heraus gehoben wird, wobei der Bogen zündet, bezw. abreißt. Die Flüssigkeit befindet sich auf einem leicht ausgehöhlten, cylindrischen Metallkörper, der gegen chemischen Angriff durch eine Platinfolie geschützt ist. Die mechanische Unterbrechung erfolgt 4—10mal je Sekunde.

Das Studium der Vorgänge in diesem Bogen zeigte nun, daß die Verdampfung der Lösung die überwiegende Rolle für die Emission spielt. Die sicherlich neben ihr während der Eintauchzeit der Kathode

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **39**, 2 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 208 (1934). — [2]) Compt. rend. **185**, 268 (1927); vergl. diese Ztschrft. **77**, 131 (1929). — [3]) Wa. Gerlach und We. Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse II. Teil, S. 3 (1933).

stattfindende Elektrolyse mag in vielen Fällen zu der wesentlichen Intensitätssteigerung der erhaltenen Spektrogramme beitragen. In anderen Fällen ist die Elektrolyse wegen des elektrochemischen Verhaltens bestimmter Metalle wesentlich eingeschränkt oder aufgehoben. Verdampft man z. B. salpetersaure Cadmiumsalze, so treten im Spektrum Cadmiumlinien auf, obgleich eine elektrolytische Abscheidung von Cadmium aus solchen Lösungen nicht möglich ist. Die Emission ist hier nur auf die Verdampfung der Lösung zurückzuführen. Nickel- und Kobaltsalze liefern sowohl aus salzsaurer wie aus ammoniakalischer Lösung nur sehr schwache Spektrogramme, obgleich beide Metalle aus ammoniakalischer Lösung abgeschieden werden können. Eine Verstärkung der Linien wäre wegen der zusätzlichen elektrolytischen Vorgänge im letzteren Falle also zu erwarten. Diese werden jedoch durch chemische Polarisation stark verzögert. Versucht man zu ihrer Überwindung durch langsameren Betrieb des Abreißmechanismus die Eintauchzeit zu verlängern, so tritt infolge der starken Wasserstoffentwicklung eine Wehneltunterbrechung ein. Legt man aber Elektrolyse und Emission zeitlich nacheinander, indem man mit kleineren Stromdichten elektrolysiert — etwa während 10 Minuten — und alsdann die Verdampfung des Metalls im Abreißbogen folgen läßt, so ist eine wesentliche Verstärkung der Nickel- und Kobaltlinien im Spektrum zu beobachten. Abb. 21 zeigt dies für das Nickel.

Abb. 21.

Dabei empfiehlt es sich nicht, die Lösung, sondern ein Metall als Gegenelektrode zu verwenden.

Diese Arbeitsweise schließt die Selbstabsorptionserscheinungen in der die Elektroden umgebenden Dampfwolke aus, und es fallen die überaus störenden Wasserbanden fort, welche den Nachweis einiger Metalle unsicher oder unmöglich machen. Namentlich beim Wismut tritt dies stark in Erscheinung, wo $\lambda$ 3067 $u_1$ durch Wasserdampfbanden verdeckt und $\lambda$ 2898 $u_2$ bei $10^{-4}$ %iger Lösung nicht mehr erscheint. Gleiches gilt für die übrigen empfindlichen Linien, so daß Wismut in $10^{-3}$ %iger Lösung direkt nicht mehr festzustellen ist, während das Metall aus derselben Lösung nach elektrolytischer Abscheidung noch sechs Linien gibt.

**Arbeitsweise, Linienzahl und Erfassungsgrenze.**

Auf Grund dieser Befunde haben wir die Linienzahl und Erfassungsgrenze der Metalle, soweit sie elektrolytisch aus saurer und alkalischer Lösung fällbar sind, bestimmt und sind zu der folgenden Arbeitsweise gelangt. Die Elektrolyse erfolgt — zunächst aus saurer Lösung — in einem Volumen von 0,1 *ccm* auf einem Platintiegeldeckel, der auf kleinen Stiften in einem Messingring liegt. Wie aus Abb. 22 hervorgeht, ist dieser in das Stativ von de Gramont eingesetzt und wird als Anode geschaltet. Als Kathode dient ein Kupferdraht von 0,5—1,2 *mm* Durchmesser oder auch ein Stäbchen spektrographisch reiner Kohle[1]). Diese wird vor Beginn der Elektrolyse genau in die optische Achse des Spektrographen eingerichtet. Nach erfolgter Elektrolyse tritt an die Stelle des Tiegeldeckels ein Stück desselben Kupferdrahtes, bezw. derselben Kohle als Gegenelektrode, und es erfolgt die Verdampfung des elektrolytisch abgeschiedenen Metalls im Abreißbogen, bezw. die spektrographische Aufnahme. Für die aus saurer Lösung unvollständig oder die nur aus alkalischer Lösung fällbaren Metalle schließt sich nach Austausch der gebrauchten Elektroden gegen neue und erneuter Justierung die Elektrolyse der inzwischen durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemachten Lösung für diese an. Nach Entfernung des Tiegeldeckels folgt nun auch die Verdampfung und Spektrographie dieser Metalle im Abreißbogen auf eine neue Partie der photographischen Platte.

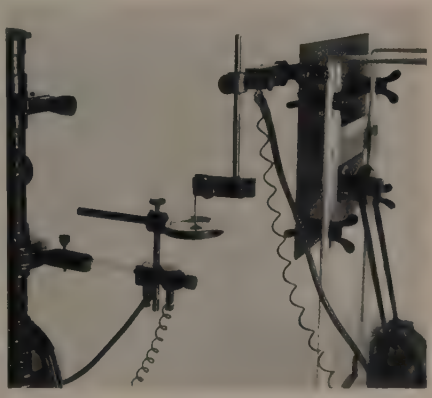


Abb. 22.

Die Elektrolyse aus der 2 n-salzsauren Lösung vollzieht sich mit etwa 40 mAmp. bei einer Spannung von 2 Volt während 30 Minuten. Zur Vermeidung von Chlorentwicklung werden einige Krystalle Hydrazinhydrochlorid zugesetzt. Die Fällung ist unter diesen Umständen für nicht zu große Metallmengen in der angegebenen Zeit beendet. Bei größerem Flüssigkeitsvolumen (bis zu 3 *ccm*) muß die Fällungsdauer entsprechend verlängert werden, da die Flüssigkeitsbewegung trotz aufsteigender Gasblasen zu gering ist. Es werden die Elemente: Hg, Ag, Cd, Pb, Bi, Cu, As, Sb, Sn, Re, Se, Te, Au und Pt gefällt, jedoch Ag und Cd nur unvoll-

[1]) Homogen-Kohle der Firma Ruhstrat, Göttingen.

ständig. Aus der ammoniakalischen Lösung fallen in weiteren 30 Minuten mit etwa 80 mAmp. bei 4 Volt die Metalle Ag, Cd, Tl, Ga, In und Ge, und zwar Ag und Cd nunmehr vollständig. Weiterhin fallen nunmehr die Elemente: Zn, Ni, Co, Mo, V, U, Fe, Cr, Al und Mn. Letzteres erscheint anodisch, sowie der Elektrolyt an Hydrazin verarmt ist.

Zu den Versuchen wurden, wenn angängig, die Chloride der Elemente verwendet; das zur Herstellung der Lösung und zu ihrer Verdünnung dienende Wasser war doppelt destilliert. Ebenso wurde die verwendete Salzsäure aus einer doppelt destillierten, konstant siedenden gewonnen.

Für die spektrographischen Aufnahmen diente der „Spektrograph für Chemiker" von Zeiss, und zwar ein solcher sowohl für das ultraviolette, als auch für das sichtbare Gebiet. Wellenlängen im ultravioletten von 2100—5500 Å und im sichtbaren von 3700—7300 Å. Die Verdampfung erfolgt mit 1—1,5 Amp. an 70 V Gleichstrom unter Zwischenschaltung eines Regulierwiderstandes. Der Spalt wurde in allen Fällen voll ausgeleuchtet, Spaltbreite im ultravioletten Gebiet 0,01 *mm*, im sichtbaren 0,05 *mm*. Die Belichtungsdauer betrug im kurzwelligen Gebiet 4—10″ und im langwelligen 10—30″. Die verwendeten Platten waren „Agfa Ultraviolett" und „Agfa Superpan".

Die Lösungen wurden nur nach ganzen und halben Zehnerpotenzen ihres Metallgehaltes abgestuft; die Ergebnisse sind durch die jeweils noch vorhandenen, deutlich sichtbaren „letzten Linien" in Tab. I (S. 245) niedergelegt.

Die Tabelle zeigt die Metalle, bezw. Metalloide in drei Gruppen, von denen die obere die aus saurer, die mittlere die aus saurer und alkalischer und die untere die nur aus alkalischer Lösung fallenden enthält. Die angeführten Zahlen geben nur die streng reproduzierbaren Linien an. Ihre Ermittlung erfolgte teils bei Gegenwart aller Metalle je einer Gruppe, teils aber nur aus Einzellösung. Das ist bei der Beurteilung der Linienzahl zu berücksichtigen, da bei Gruppenfällung durch Überdeckung und Fremdanregung die Linienzahl verringert werden kann. Wir weisen darauf hin, obgleich wir bisher Fremdanregungen nicht beobachtet haben. Innerhalb der einzelnen Gruppen war bei diesen Versuchen die absolute Menge der einzelnen Metalle angenähert die gleiche. Demgegenüber ist zu erwarten, daß sich die Linienzahl verringert, sowie ein oder einige Metalle in größerer Menge zugegen sind.

Die Zahl der Linien, von denen jede die Bedeutung einer chemischen Reaktion hat, sinkt mit der absoluten Menge und damit auch die Sicherheit der Angabe. Dieses Absinken der Zahl ist bei den Metallen der oberen Gruppe weniger schnell als bei denen der unteren, so daß man diese als relativ und jene als absolut empfindliche Metalle bezeichnen kann. Die Metalle der mittleren Gruppe sind im sichtbaren Gebiet stark absolut empfindlich. Innerhalb der einzelnen Gruppen ist die

Tabelle I.
Zahl der letzten Linien.

| Metall | Ultravioletter Bereich | | | | Sichtbarer Bereich | | | | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 $\gamma$ | 0,5 $\gamma$ | 0,1 $\gamma$ | 0,01 $\gamma$ | 10 $\gamma$ | 5 $\gamma$ | 1 $\gamma$ | 0,1 $\gamma$ | |
| Hg | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | 2 | — | — | |
| Ag | 5 | 1 | 1 | 1 bis 0,001 $\gamma$ | 4 | 3 | — | — | |
| Pb | 4 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | |
| Bi | 4 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | — | — | |
| Cu[1) 2)] | — | — | 4 | 2 | 4 | — | — | — | |
| Sn | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 1 | — | — | |
| Sb | 4 | 4 | 1 | — | — | — | — | — | |
| As[1)] | 2 | — | — | — | — | — | — | — | |
| Te[1)] | 2 | — | — | — | — | — | — | — | |
| Se | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| Re[1)] | 4 | — | — | — | — | — | — | — | bei 30$\gamma$ 4 Linien |
| Au[1)] | 3 | — | 2 | — | — | — | — | — | |
| Pt[1)] | 4 | — | — | — | — | — | — | — | bei 100$\gamma$ 2 Linien |
| Cd | 3 | 3 | 2 | 1 bis 0,0001 $\gamma$ | 3 | 3 | 2 | — | bei 0,5$\gamma$ 1—2 Linien |
| Tl | 2 | 1 | 1 | — | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| Ga[1)] | 2 | — | — | — | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| In[1)] | 3 | — | — | — | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| Ge[1)] | 6 | 6 | 6 | — | 1 | 1 | 1 | — | |
| Zn | 2 | 2 | — | — | 3 | 3 | 3 | 2 | |
| Ni | 13 | 9 | — | — | 2 | 2 | — | — | |
| Co | 9 | 5 | — | — | 3 | 2 | — | — | |
| Mo | 5 | 3 | — | — | 5 | 5 | 3 | — | |
| U[1)] | — | — | — | — | — | — | — | — | bei 100$\gamma$ 4 Linien |
| V | 4 | 2 | — | — | 13 | 11 | 3 | — | |
| Mn[1) 2)] | 9 | — | 5 | — | 10 | — | 6 | — | |
| Fe[3)] | — | — | — | — | 16 | — | 7 | 3 | |
| Cr[3)] | — | — | — | — | 4 | — | 2 | — | |
| Al[3)] | — | — | — | — | 2 | — | 2 | — | |

Nachweisempfindlichkeit sehr verschieden, namentlich in der ersten Gruppe. Die größte besitzt das Silber mit 0,001 $\gamma$, während As, Se, Te und Re dagegen stark zurücktreten. Das liegt nicht nur an einer geringeren spektralen Empfindlichkeit, sondern auch an der Unvollständigkeit der elektrolytischen Fällung. Das betrifft namentlich die drei ersteren, welche gegen Ende der Elektrolyse als Hydride entweichen können. Durch Anwendung geringer Stromdichte bei innerer Elektrolyse gelang

[1)] Fällung aus Einzelsalzlösung. — [2)] Fällung auf Kohle. — [3)] Die Bestimmungen wurden nur für das sichtbare Gebiet durchgeführt.

es Wa. Gerlach und Else Riedl[1]), den Nachweis von As und Te um 1—2 Zehnerpotenzen herunterzusetzen, allerdings bei einem Zeitaufwand von einigen Stunden. Demgegenüber zeigt das Germanium neben außerordentlich geringer elektrolytischer Fällbarkeit eine sehr hohe spektrale Empfindlichkeit. Die höchste Nachweisempfindlichkeit nach dem angewendeten Verfahren besitzt das Cadmium mit 0,0001 $\gamma$; sie stimmt mit dem von W. Späth[2]) gefundenen Wert überein. Die von diesem Autor angegebenen Werte für Thallium und Mangan werden hier nicht erreicht, und zwar vermutlich deswegen nicht, weil Tl zum Teil auch anodisch fällt und weil die Fällungsbedingungen für Mn im angewendeten Verfahren sehr ungünstig sind. Möglicherweise beeinträchtigt die oxydische Natur der abgeschiedenen Metalle (Mo, V, U und teilweise Re) deren Nachweisempfindlichkeit. Eisen, Chrom und Aluminium werden wahrscheinlich infolge der verhältnismäßig hohen Stromdichte als Metall und Hydroxyd abgeschieden. Die Form der Niederschläge spielt nach unseren Erfahrungen keine Rolle. Namentlich ist bei kleinen Metallmengen ein Abblättern kaum zu befürchten, im Gegenteil darauf zu achten, daß das in die Elektrodenoberfläche eingedrungene Metall auch wirklich zur Verdampfung gelangt. Die Kapazität der kleinen Drahtelektrode beträgt etwa 150—200 $\gamma$.

Die Nachweisempfindlichkeit ist im ultravioletten Gebiet um eine Zehnerstufe höher als im sichtbaren, die mittlere nachweisbare Grenzmenge beträgt im ersteren 0,1 $\gamma$, im letzteren 1 $\gamma$. Dieser entspricht eine prozentuale Empfindlichkeit von $10^{-4}$, bezw. $10^{-3}$ % bei Anwendung von 0,1 *ccm*.

### Die Grenzkonzentration.

Tab. II (S. 247) gibt die aus diesen Daten errechnete Grenzkonzentration in Gramm-Ion je Liter, und zwar auf Grund folgender Überlegung. Man hat bisher diese Größe zumeist durch das Volumen der Lösung angegeben, in welchem der Nachweis für 1 *g* noch möglich ist, damit aber weniger eine Aussage über die vorhandene Konzentration als vielmehr über die Empfindlichkeit der Reaktion gemacht. Da im vorliegenden Fall sich der eigentliche Nachweis nicht in dem verwendeten Flüssigkeitsvolumen, sondern nach Anreicherung im Bogen oder Funken abspielt, halte ich es für richtiger, auch eine andere Ausdrucksform für die Grenzkonzentration anzuwenden. Der Konzentrationsbegriff des Gramm-Ion je Liter scheint hier sowohl in seiner elektrochemischen Bedeutung als auch in seiner rein analytischen der geeignetste zu sein. Die Tabelle enthält die Werte als negative Logarithmen, also in Übertragung der $p_H$-Werte die $p_{Me}$-Werte der Grenzkonzentration.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **209**, 356 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 427 (1934). — [2]) Monatsh. f. Chem. **61**, 107 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 431 (1934).

Tabelle II.
$p_{Me}$-Werte der Grenzkonzentrationen.

| Metall | Ultravioletter Bereich | Sichtbarer Bereich | Metall | Ultravioletter Bereich | Sichtbarer Bereich |
|---|---|---|---|---|---|
| Hg | 6,30 | 3,60 | Tl | 5,31 | 5,31 |
| Ag | 7,03 | 3,33 | Ga | 3,84 | 4,84 |
| Pb | 6,32 | 5,32 | In | 4,06 | 5,06 |
| Bi | 6,32 | 3,62 | Ge | 4,86 | 3,86 |
| Cu | 5,80 | 2,80 | Zn | 4,12 | 4,81 |
| Sn | 6,07 | 3,37 | Ni | 4,07 | 3,07 |
| Sb | 5,08 | — | Co | 4,07 | 3,07 |
| As | 3,88 | — | Mo | 4,28 | 3,98 |
| Te | 4,11 | — | V | 4,71 | 3,71 |
| Se | — | — | U | — | 2,38 |
| Re | 4,27 | — | Mn | 4,74 | 3,74 |
| Au | 4,30 | — | Fe | — | 4,75 |
| Pt | 4,29 | — | Cr | — | 3,72 |
| Cd | 8,05 | 4,05 | Al | — | 3,43 |

Die Errechnung erfolgt nach dem Ansatz:

$$c = \frac{\text{Erfassungsgrenze in } g \,.\, 10^3}{\text{Atomgewicht} \,.\, \text{Volumen in } ccm}.$$

Die gegebenen Zahlen sind die negativen Logarithmen der Atomkonzentrationen. So ergeben sich z. B. für das Quecksilber im ultravioletten Bereich wie folgt: $p_{Hg} = 8 - 4 + 2{,}30 = 6{,}30$, im sichtbaren Gebiet: $6 - 0{,}7 - 4 + 2{,}30 = 3{,}60$. Da die Grenzwerte nur auf eine halbe Zehnerstufe reproduzierbar sind, hat es keinen Wert, mehr als zwei Dezimalen anzugeben. Selbstverständlich haben die angegebenen Zahlen streng genommen nur für die angewendete Apparatur, die verwendeten photographischen Platten, die Arbeitsweise und die subjektive Empfindlichkeit absolute Gültigkeit, wie dies ja für alle mikrochemischen Nachweise gilt.

### Das Grenzverhältnis.

Der dritte für den mikrochemischen Nachweis wichtige Begriff ist der des Grenzverhältnisses. Auch er gilt streng genommen nur für die Dampfwolke des Bogens oder Funkens und nicht für die Lösung, da eine Anreicherungs- und Trennungsreaktion zwischengeschaltet ist. Würde man dies nicht berücksichtigen, so würde man zu falschen Vorstellungen über die Empfindlichkeit der Reaktion kommen, welche sich mit den ursprünglichen nicht mehr decken. Durch Anwendung der Elektrolyse aber tritt nicht nur eine einzelne Reaktion, sondern eine Folge von solchen ein, und da diese zeitlich nacheinander orientiert sind, besteht die Möglichkeit einer Trennung und damit eines Analysenganges, der nunmehr in den Vordergrund des Interesses tritt.

## Der Analysengang.

Hierzu zunächst eine prinzipielle Bemerkung. Da die Erforschung des periodischen Systems als nahezu abgeschlossen angesehen werden kann, ist bei analytischen Untersuchungen kaum mehr mit der Auffindung neuer Elemente zu rechnen, dagegen wird es immer wahrscheinlicher, daß namentlich in den Erzen und Mineralien alle Elemente vorhanden sind. Somit muß bei qualitativen Analysen nicht nur der Umfang der Prüfung, also die Zahl und Art der Elemente angegeben werden, auf welche geprüft wurde, vielmehr muß auch die Konzentration mitgeteilt werden, bis zu welcher diese Prüfung fortgesetzt wurde.

Eine solche Mikroanalyse kann man wohl durch Anwendung der vielen in neuerer Zeit bekannt gewordenen spezifischen und hochempfindlichen Reaktionen ausführen, doch macht sich in letzter Zeit das Bestreben bemerkbar, von der Vielheit der Einzelreaktionen zur Anwendung möglichst nur einer oder einiger weniger überzugehen und sie zu einem Analysengang zu entwickeln. Das zeigt sich auch in den neueren Arbeiten von R. Berg[1]) mit 8-Oxychinolin und von Hellmut Fischer[2]) mit Dithizon. Voraussetzung aber dafür ist, daß diese als „Erfassungsreaktion" zu bezeichnende stufbar ist, so daß auch der Einzelnachweis mit genügender Sicherheit durchgeführt werden kann. In dieser Hinsicht ist der Fällungsgang mit Schwefelwasserstoff ein vorzügliches Beispiel, da bei ihm durch Veränderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration und Komplexbildungen der zumeist schwerlöslichen Sulfide eine gute Trennung durch Stufung möglich ist.

Sehr viel vollständiger aber ist die Erfassung durch den energetischen Eingriff in die Elektronenbahnen, die elektrische Anregung. Da aber hier Stufungen nicht durchführbar sind, bleiben vorläufig diejenigen auf chemischem und elektrochemischem Wege übrig.

In diesem Sinne haben wir in unsere Untersuchung alle diejenigen Metalle einbezogen, welche überhaupt aus saurer und ammoniakalischer Lösung gefällt werden. Die Einbeziehung der Platinmetalle sowie der an der Quecksilberelektrode abscheidbaren — Erdalkalien und Alkalien — steht noch aus. Demnach enthält die Tab. II (S. 247) alle in Betracht kommenden Metalle und deren Grenzkonzentration, so daß bei einer Analyse nach dem angegebenen Verfahren auf diese zurückgegriffen werden kann. An Stelle des mühsamen Auswertens der erhaltenen Spektrogramme tritt eine einfache Prüfung auf das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein bestimmter letzter Linien.

---

[1]) Angew. Chem. **47**, 403 (1934). — [2]) Angew. Chem. **47**, 685 (1934); vergl. diese Ztschrft. **101**, 1, 10, 15 (1935).

Eine solche Prüfung zeigt — für einen besonderen Fall — die Abb. 23. Das oberste und unterste Spektrum zeigt einige Vergleichsmetalle der ersten, bezw. der zweiten Gruppe, und zwar für die 1.: Hg, Ag, Pb, Bi und Sn und für die 2.: Tl, Cd, Ni, Co, Mo, V, In, Ga und Ge, und zwar aus Lösungen, aus welchen die letzten Linien derselben mit Sicherheit noch erscheinen. Zwischen beiden, unmittelbar an sie anschließend, folgen die Spektren der Leerversuche, also der verwendeten Lösungsmittel, der Reagenzien und des Elektrodenmaterials. In der Mitte endlich befinden sich die Spektren der Analysenlösung nach Fällung aus saurem — Gruppe 1 — und dann ammoniakalisch gemachtem Elektrolyten — Gruppe 2. Als Fällungselektrode wurde Kupfer gewählt, dessen Linien infolgedessen in allen Spektren auftreten. Die Prüfung zeigt, daß die angegebenen Metalle oberhalb ihrer Grenzkonzentrationen vorhanden sind, die übrigen aber diese nicht erreichen. Gegeben waren 5 $\gamma$ Hg, Ag, Bi, 3 $\gamma$ Cd, 1 $\gamma$ Pb, Zn, Ga, Tl, In und 20 $\gamma$ Ge.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es nicht notwendig ist, jedes Vergleichsmetall gesondert aufzunehmen und sich somit die Zahl der Vergleichsspektren wesentlich vermindert. Zum anderen braucht

Abb. 23.

man nicht sogenannte „Reinstmetalle" zu verdampfen, was bei stark flüchtigen, wie Hg, As, Sb und Tl, sehr lästig ist, und man ist durch die Verdampfung der aus verdünnter Lösung gefällten Metalle von deren Verunreinigungen weitgehend befreit. Weiterhin kann man beim Ansetzen der Vergleichslösung die Mengen der einzelnen Metalle so variieren, daß die Linienzahl derselben, wie die von Nickel, Kobalt, Molybdän u. a. m. nicht zu stark störend wirkt.

Die mit diesem Beispiel gegebene Trennung erschöpft die auf elektrolytischem Wege möglichen nicht. So besteht z. B. eine weitere in der ersten Gruppe durch Elektrolyse der sulfalkalischen Lösung, also nach vorhergehender Fällung mit Schwefelwasserstoff. Wie bekannt sind die Löslichkeitsprodukte der Metallsulfide außerordentlich klein. Die Metall-Ionen-Konzentration einer mit $H_2S$ gesättigten Lösung in Berührung mit dem Sulfidniederschlag ist wesentlich kleiner als die in Tab. II (S. 247) angeführten Grenzkonzentrationen. Die Fällung mit Schwefelwasserstoff hinterläßt also keine direkt spektrographisch nachweisbaren Metallmengen. Ein mit Schwefelwasserstoff erhaltener Niederschlag läßt sich also durch Behandeln mit Schwefelalkali in eine Untergruppe, enthaltend As, Sb und Sn und u. U. auch Au, Hg und Pt, aufteilen. Nach unseren Versuchen ergab sich, daß die ersteren drei Metalle mit derselben Empfindlichkeit aus sulfalkalischer Lösung nachgewiesen werden können, wie aus salzsaurer. Auch gelang es uns in ganz kleinen Mengen eines Titanits nach sulfalkalischer Schmelze Zinn nachzuweisen. Weiterhin aber dürfte es möglich sein, überwiegende Mengen eines oder mehrerer Metalle innerhalb einer Gruppe durch geeignete Wahl des Elektrolyten und Begrenzung der Abscheidungsspannung von den übrigen zu trennen.

In welchem Mengenverhältnis die Metalle der beiden Gruppen noch nebeneinander nachgewiesen werden können, zeigen folgende Versuche: Gegeben waren in 100 *ccm* Lösung: 0,1 $\gamma$ Hg und Pb und je 1 $\gamma$ Ag, Bi, Sb, As und Sn, ferner je 0,1 *g* Fe, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Mo, Zn, und Cd. Die 2 n-salzsaure Lösung wurde mit 0,2 *g* Hydrazinhydrochlorid versetzt, die Metalle der ersten Gruppe wurden auf $1 \times 1$ *cm* Platindrahtnetz kathodisch gefällt. Dieses Netz wurde danach in einen Platintiegeldeckel gelegt, mit etwa 2 *ccm* 2 n-Salzsäure bedeckt und die Lösung wieder wie oben beschrieben gegen eine Kupferdrahtspitze als Kathode elektrolysiert. Der Hydrazinzusatz erfolgte erst nach einiger Zeit, welche genügte, um den Niederschlag anodisch vom Netz zu lösen. Das Spektrogramm zeigte alsdann die angegebenen Metalle der ersten Gruppe. Der Versuch zeigt, daß durch die elektrolytische Trennung die Metalle der beiden Gruppen im Verhältnis $1:10^5$—$10^6$ nebeneinander nachgewiesen werden können. Es handelt sich hier wohlgemerkt um eine analytische Trennung, also nicht um eine Operation, in welcher man von einem Grenzverhältnis sprechen kann, aber es können auf diesem

Wege doch ganze Gruppen von Metallen nebeneinander erkannt werden.

Weniger günstig liegen die Verhältnisse, wenn umgekehrt größere Mengen der Metalle der ersten Gruppe neben ganz kleinen der zweiten vorliegen. In einem solchen Fall war das gefundene Verhältnis nur $1:4 \cdot 10^3$. Es ließen sich noch je 5 $\gamma$ Ni, Co, Zn, Cd, Mo und V neben je 0,02 *g* Hg, Pb, Bi, Cu, Sn, Sb in ebenfalls 100 *ccm* Lösung nachweisen. Die erste Gruppe wurde auf ein $5 \times 10$ *cm* Kupferdrahtnetz gefällt, in der zurückbleibenden Lösung wurde die zweite Gruppe auf ein $1 \times 1$ *cm* Platindrahtnetz abgeschieden, von diesem wieder in 2 *ccm* Salzsäure gelöst, die Lösung mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt; dann wurden die Metalle auf Kupferdrahtspitze gefällt. Wie weit hier durch Potentialbegrenzung noch Möglichkeiten der Verbesserung bestehen, müssen besondere Versuche zeigen.

### Die Anreicherung.

Verfolgt man die Möglichkeiten des rein chemischen wie spektrographischen Nachweises kleinster Mengen, so gewinnt man den Eindruck, als ob eine gewisse mittlere Grenze heute bereits erreicht sei. Vergegenwärtigt man sich anderseits die Forderung nach dem Nachweis selbst der kleinsten Mengen, so ergibt sich die Frage der Anreicherungsmöglichkeiten als ein dringendes Problem.

Für Lösungen besteht die Möglichkeit der Anreicherung sowohl auf rein chemischem und elektrochemischem Weg, also durch Trennungsoperationen, als auch auf rein thermischem, durch Eindampfen. Um aber zahlenmäßige Aussagen über die Konzentrationen machen zu können, ist es notwendig, die Anreicherung in bestimmten Stufen, z. B. nach Zehnerstufen des Volumens durchzuführen. Dies wird man so lange fortzusetzen bemüht sein, bis die Grenzkonzentration erreicht ist. Wir haben für einige Metalle festgestellt, daß der in Tab. II (S. 247) angegebene Wert der Grenzkonzentration nicht nur durch Verdünnen einer gegebenen Lösung, sondern auch umgekehrt durch Eindampfen einer verdünnteren erreicht wird. Wie dort schon angegeben, schwanken diese Werte um eine bis eine halbe Zehnerstufe, so daß man auch für die Konzentrationsbestimmung durch Anreichern keine höhere Genauigkeit wird erwarten dürfen.

Dampft man 1000 *ccm* einer sonst salzarmen Metallsalzlösung bis auf 1 *ccm* ein, so hat man eine Anreicherung von $10^3$. Von jeder der hierbei erreichten Stufen entnimmt man 0,1 *ccm* und analysiert wie oben beschrieben. Den verbleibenden Rest von 0,9 *ccm* unterwirft man gleichfalls der Elektrolyse, indem man deren Dauer auf 1 Stunde erhöht und durch Verschieben des Tiegeldeckels die Kathode an verschiedenen Stellen der nunmehr großen Flüssigkeitsoberfläche eintauchen läßt.

Abb. 24 zeigt die Spektrogramme von einer schwach salzsauren, wäßrigen Lösung von Zink, Cadmium, Thallium, Indium, Gallium und Germanium in fünf auf diese Weise gezogenen Analysen. Gegeben waren in $\gamma$: Zn, 0,01, Cd 0,05; Ga 0,001; In 0,001; Tl 0,001 und Ge 0,001. Wie die Abbildung zeigt, tritt Cd in $A_2$, Zn, Ga, In und Tl in $A_3$ und Ge in $A_4$ auf. Hieraus, wie auch aus der Zahl und Intensität der Linien geht hervor, daß in der ursprünglichen Lösung $A_1$ vorhanden waren: 0,01—0,1 Zn, 0,1 Cd, 0,001 Ga, $<$ 0,001 In, $<$ 0,001 Tl und $<$ 0,001 Ge. Dieser Befund konnte durch eine zweite gleiche Analyse im wesentlichen bestätigt werden. Für die Beurteilung der Linienintensität ist diejenige von relativ empfindlichen Kupferlinien wichtig, welche hier dem Verfahren der Vergleichsspektren entsprechend über die Gleichheit oder Ungleichheit der Entladungsbedingungen entscheiden. Kupfer diente als Elektrodenmaterial für die Kathode.

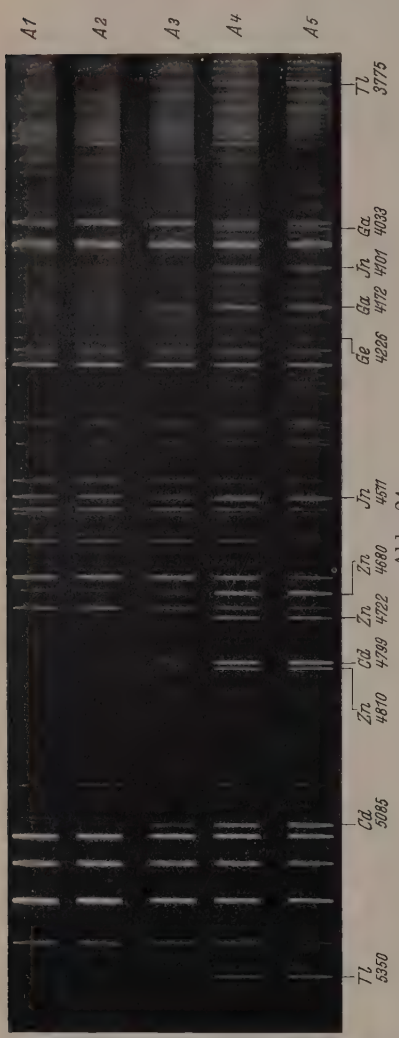


Abb. 24.

Abb. 25 (S. 253) zeigt die Spektrogramme einer in gleicher Weise analysierten schwach salzsauren Lösung von Molybdän und Vanadin. Ersteres erscheint zuerst in $A_3$, letzteres in $A_4$. Aus Linienzahl und Intensität ergibt sich für Mo in $A_1$, also der ursprünglichen Lösung, 0,01—0,05 $\gamma$, für V 0,005 bis 0,01 $\gamma$. Gegeben waren in $A_1$ Mo 0,01 und V 0,01 $\gamma$.

Rechnet man diese Werte in solche der Konzentration um, so ergibt sich für den ersten Fall:

Gegeben Zn 5,81; Cd 5,35; Ga 6,84; In 7,06; Tl 7,31 und Ge 6,86.

Gefunden: Zn 4,81—5,81; Cd 5,05; Ga 6,84; In $>$ 7,06; Tl $>$ 7,31 und Ge $>$ 6,86

und für den zweiten:

Gegeben: Mo 5,98 und V 5,71.
Gefunden: Mo 5,28—5,98 und V 5,71—6,01.

Der $p_H$-Wert beider Lösungen war 2,70. Im ersteren Falle trat als Verunreinigung bereits in $A_1$ Blei, im zweiten Falle Zink auf. Die Konzentration beider ist also gleich oder größer als ihre Grenzkonzentration. Alle übrigen Metalle der Tabelle — mit Ausnahme des Mangans — sind also in Konzentrationen vorhanden, deren $p_{Me}$-Werte um etwa 4 Einheiten größer sind als ihre Grenzkonzentrationen.

Abb. 25.

**Zusammenfassung.**

Es wird gezeigt, daß im Abreißbogen für Lösungen sowohl gelöstes Salz als auch elektrolytisch gefälltes Metall verdampft werden kann.

Da die Zahl der verwertbaren Linien bei der Metallverdampfung größer ist als bei der Verdampfung der Lösung der Metalle und damit die Sicherheit der Angabe steigt, wird vorgeschlagen, den elektrolytischen Vorgang zeitlich von dem der Verdampfung zu trennen.

Es werden für alle durch den elektrochemischen Fällungsvorgang erfaßbaren Metalle die Linienzahl nahe ihrer Erfassungsgrenze und die Grenzkonzentrationen angegeben.

Das Prüfungsverfahren für eine Analyse nach der vorgeschlagenen Arbeitsweise wird dargetan und die Möglichkeiten angenäherter Konzentrationsbestimmungen werden gezeigt.

Die Durchführung der Untersuchung wurde ermöglicht durch die Unterstützung seitens der Notgemeinschaft, der Freundesgesellschaft der Aachener Hochschule, der Zeiss-Werke und der I. G. Farben Aktiengesellschaft, Filmfabrik Wolfen. Diesen allen sei auch an dieser Stelle mein bester Dank ausgesprochen; vor allen Dingen schulde ich solchen meiner unermüdlichen Mitarbeiterin Fräulein Nora Kaiser.

*Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

---

# Ein rationelles Verfahren zur Verwendung von Selen in der Kjeldahlmethode.

(Mikro- und Halbmikromodifikationen.)

Von

**W. W. Illarionow und Nina A. Ssolowjewa.**

[Eingegangen am 4. Februar 1935.]

In unserer vorigen Arbeit[1]) ist dargetan worden, daß die katalytische Wirkung des Selens bedingt ist durch die Bildung reaktionsfähiger seleniger Säure, die durch Kochen mit Schwefelsäure zustande kommt. Hieraus erhellt, daß, wenn man das Selen in Form von seleniger Säure zusetzt, es einen bedeutend stärkeren katalytischen Effekt auslösen muß, da der in diesem Fall zur Oxydation des Selens zur reaktionsfähigen Form erforderliche Zeitaufwand in Wegfall kommt, wodurch ganz selbstverständlich die Verbrennung selbst beschleunigt wird. Es setzt dabei der Prozeß des Stickstoffverlusts, der bei dauerndem Kochen mit Se beobachtet wird, zwar etwas früher ein, da jedoch die Stickstoffmineralisierung selbst etwas früher aufhört, so ist auf einer bestimmten Etappe, sofort nach der Verbrennung des organischen Anteils, aller Stickstoff in mineralisierter Form vorhanden, denn die Menge des dissoziierten Ammoniumselenits ist noch sehr gering, wodurch die 100%ige Stickstoffbestimmung ermöglicht wird.

Nach unseren Versuchsergebnissen ist der katalytische Effekt bei geringem Se-Gehalt der Menge desselben direkt proportional, unterscheidet sich aber bereits bei Vorhandensein von 0,04 Se in 20 *ccm* Schwefelsäure wenig von dem Effekt, der bei 0,07 *g* beobachtet wird, und es lassen sich weiterhin keine Differenzen erkennen. Demnach muß eine Menge von 0,005 *g* Se in Form von $H_2SeO_3$ je *ccm* Schwefelsäure völlig ausreichend sein.

[1]) Diese Ztschrft. **100**, 328 (1935); Berichtigung: Vergl. diese Ztschrft. **101**, 240 (1935).

Da wir die Aufgabe hatten, eine große Anzahl von Proteinbestimmungen in Weizen auszuführen, haben wir im Anschluß an das oben Gesagte eine Halbmikromethode mit einem kombinierten Katalysator ($H_2SeO_3 + CuSO_4$) ausgearbeitet, die wir nachstehend beschreiben.

Eine bis zur zweiten Dezimale genaue Einwage von Se wurde mit Schwefelsäure bis zur Entfärbung der Lösung gekocht, worauf die Mischung auf ein Volumen gebracht wurde, in dem je *ccm* 0,005 *g* Se als $H_2SeO_3$ enthalten waren. Zu der in ein Mikrokölbchen gebrachten Einwage des zu untersuchenden Produkts wurden $CuSO_4$ und $K_2SO_4$ und dann noch 1 *ccm* dieser selenhaltigen Schwefelsäure zugesetzt.

Um das hier von uns empfohlene Verfahren zu prüfen haben wir eine Reihe von Verbrennungen mit Mehl in Einwagen von 0,01 *g* in fünf Varianten durchgeführt, wobei die dritte und vierte sich von der zweiten dadurch unterschied, daß wir dort statt $K_2SO_4$ gleichgroße Mengen von $CuSO_4$ und $FeSO_4$[1]) verwendeten, indem wir annahmen, daß, abgesehen von der Auslösung eines Effekts im Zusammenhang mit der Steigerung der Siedetemperatur des Gemisches, die stärkere Konzentration des wirkenden Katalysators nicht ohne Einfluß bleiben würde. Es ergab sich aber, wie aus Tabelle I (S. 256) ersichtlich ist, ein entgegengesetztes Resultat, wobei wasserfreies Kupfersulfat und Ferrosulfat beim Sieden ausfielen. Wir geben hier vorderhand bloß der Vermutung Ausdruck, daß dies möglicherweise davon abnängt, daß die Löslichkeit von wasserfreiem Kupfersulfat und Ferrosulfat nicht sehr groß ist, was den katalytischen Effekt beeinflußt.

Die Versuche wurden alle standardmäßig ausgeführt, und zwar auf elektrischen Öfen von gleicher Art, wobei auf jeden Ofen gleichzeitig fünf Kölbchen für ein und dasselbe zu untersuchende Zeitintervall, je eines von jeder Katalysatorvariante aufgestellt wurden. Nach erfolgter Verbrennung wurde der Inhalt in einen 150 *ccm* fassenden Kolben gebracht und das Ammoniak mit Dampf destilliert.

Die Werte der Tabelle I (S. 256) zeigen zur vollen Evidenz, daß lediglich die Variante V praktisches Interesse beansprucht. Die vollständige Verbrennung ist in 5 Minuten beendet, was aus den zahlenmäßigen Werten des bestimmten Stickstoffs zu ersehen ist. Die Flüssigkeit im Kölbchen ist ganz farblos.

Um die zur Verbrennung erforderliche Zeit endgültig festzustellen, führten wir Versuche mit Verbrennung von fünf verschiedenen Mehlsorten nach der fünften Variante aus und zugleich auch Kontrollver-

[1]) Die Wahl von $FeSO_4$ beruht auf den Angaben von G. Bredig und J. W. Brown, die gezeigt haben, daß dieser Prozeß durch Fe-Ion katalysiert wird; Ztschrft. f. physik. Chem. **46**, 502 (1903).

Tabelle I.

| Verbrennungsdauer Min. | Serie I: 0,1 g $K_2SO_4$ + 0,02 g $CuSO_4$ + 1 ccm $H_2SO_4$ — N % | Serie I — Rohprotein % | Farbe | Serie II: 0,1 g $K_2SO_4$ + 1 ccm $H_2SO_4$ (Se) — N % | Serie II — Rohprotein % | Farbe | Serie III: 0,1 g $CuSO_4$ + 1 ccm $H_2SO_4$ (Se) — N % | Serie III — Rohprotein % | Farbe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 1,31 ± 0,05 | 7,47 ± 0,28 | Schwarze ungleichartige Masse | 1,67 ± | 9,51 ± | Dunkelbraun | 1,64 ± 0,03 | 9,35 ± 0,17 | Dunkelbraun |
| 5 | 1,64 ± 0,04 | 9,35 ± 0,23 | Schwarze gleichartige Masse | 1,71 ± 0,00 | 9,75 ± 0,00 | Hellbraun | 1,70 ± | 9,69 ± | Braun |
| 8 | — | — | — | 1,88 ± 0,00 | 10,72 ± 0,00 | Gelb | 1,76 ± 0,04 | 10,03 ± 0,23 | Hellbraun |
| 10 | 1,84 ± 0,04 | 10,49 ± 0,23 | Braun | 1,93 ± | 11,00 ± | Hellgelb | 1,94 ± 0,04 | 11,06 ± | Hellgelb |
| 20 | 1,89 ± 0,01 | 10,78 ± 0,06 | Hellgelb | 1,93 ± | 11,00 ± | Farblos | 1,93 ± | 11,00 ± | Farblos |
| 30 | 1,95 ± 0,00 | 11,12 ± 0,00 | Farblos | — | — | — | — | — | — |

| Verbrennungsdauer Min. | Serie IV: 0,1 g $FeSO_4$ + 1 ccm $H_2SO_4$ (Se) — N % | Serie IV — Rohprotein % | Farbe | Serie V: 0,1 g $K_2SO_4$ + 0,01 g $CuSO_4$ + 1 ccm $H_2SO_4$ (Se) — N % | Serie V — Rohprotein % | Farbe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 1,64 ± | 9,35 ± | Braun | 1,92 ± 0,02 | 10,94 ± 0,11 | Hellgelb |
| 5 | 1,71 ± | 9,75 ± | Braun | 1,90 ± | 10,83 ± | Farblos |
| 8 | 1,73 ± 0,03 | 9,86 ± 0,17 | Bräunlichgelb | 1,95 ± | 11,12 ± | ,, |
| 10 | 1,93 ± | 11,00 ± | Blassrosagelb | 1,92 ± | 10,94 ± | ,, |
| 20 | 1,91 ± | 10,89 ± | ,, | 1,94 ± | 11,06 ± | ,, |
| 30 | — | — | — | — | — | ,, |

suche nach der Makromethode (mit $CuSO_4$ ohne Se). Die in Tabelle II enthaltenen Ergebnisse sprechen dafür, daß die vollständige Mineralisation sich in 5 Minuten vollzieht.

Das Ergebnis des Dargelegten zusammenfassend, dürfen wir wohl die ausgebildete Methodik zur Mikro- und Halbmikroanalyse mit vollem Recht empfehlen. Die entsprechende Makrovariante ist vorderhand noch nicht ganz verläßlich: es ergeben sich ein wenig zu niedrige Resultate, die entweder mit einer gewissen Unvollständigkeit der Verbrennung im Zusammenhang stehen oder sich durch die einsetzende Dissoziation des Ammoniumselenits erklären lassen.

Tabelle II.

| Sorten Nr. | N-Gehalt nach der Makro-Methode*) (Mittel von 3 Bestimmungen) % | N-Gehalt nach Mikro-Kjeldahl Verbrennungsdauer: 3 Minuten (Mittel von 3 Bestimmungen) % | N-Gehalt nach Mikro-Kjeldahl Verbrennungsdauer: 5 Minuten (Mittel von 3 Bestimmungen) % |
|---|---|---|---|
| 1 | 1,90 ± 0,02 | 1,77 ± 0,03 | 1,91 ± 0,02 |
| 2 | 2,15 ± 0,01 | 1,83 ± 0,01 | 2,06 ± 0,02 |
| 3 | 2,49 ± 0,00 | 2,32 ± 0,06 | 2,47 ± 0,01 |
| 4 | 3,02 ± 0,09 | 2,87 ± 0,01 | 2,98 ± 0,03 |
| 5 | 3,05 ± 0,02 | 2,85 ± 0,03 | 3,05 ± 0,02 |

*) mit $CuSO_4$, ohne Se.

## Einfluß der Säuren auf die potentiometrische Chlorid-Titration.

Von

**L. Guzelj**[1]).

Aus dem chemischen Institut der König Alexander I.-Universität in Ljubljana, Laboratorium für analytische Chemie.

[Eingegangen am 1. März 1935.]

Die potentiometrische Bestimmung der Chloride kann in neutralen oder sehr schwach sauren Lösungen nach elektrometrischen Methoden mit großer Genauigkeit durchgeführt werden. Die Gegenwart von Säuren in größerer Konzentration aber beeinflußt manche dieser Methoden so ungünstig, daß sie zum Teil unbrauchbar werden. Auf diese Tatsache machte I. M. Kolthoff[2]) gelegentlich einer Untersuchung über die

[1]) Herr cand. ing. A. Neřima hat mich bei der Ausführung einzelner Versuche in dankenswerter Weise unterstützt. — [2]) Diese Ztschrft. **70**, 375 (1927).

Genauigkeit der Halogenid- und Rhodanidtitration mit Silbernitrat aufmerksam. Er beobachtete, daß das Potential der Indikatorelektrode in Gegenwart von Salpeter- oder Schwefelsäure merklich unedler wird. Unter solchen Bedingungen wird daher bei der Titration das Umschlagspotential später erreicht als der Äquivalenzpunkt, und die Bestimmung wird fehlerhaft. Kolthoff schreibt diese Veränderung nicht dem direkten Einfluß der Säuren auf die Indikatorelektrode zu, sondern versucht sie durch das Auftreten starker Diffusionspotentiale zu erklären. Im Gegensatz zum Umschlagspotential gibt die Aufnahme der Potentialkurve gute Resultate auch in stark saurer Lösung (etwa 0,8 n). Bei dieser entspricht dem Wendepunkt der Kurve ein richtiger Äquivalenzpunkt (Genauigkeit von $\pm 0{,}02\%$).

Zur Aufnahme der Potentialkurve ist außer einer entsprechenden Apparatur auch eine größere Anzahl von Potentialmessungen, somit ein großer Zeitaufwand notwendig, weswegen für die Praxis diese Methode weit weniger geeignet ist als die Methode des gegengeschalteten Umschlagspotentials [Erich Müller[1])] oder der Gebrauch einer entsprechenden Umschlagselektrode [Treadwell-Pinkhof[2])]. Für das praktische Arbeiten ist besonders die letztgenannte Methode zu empfehlen. Sie braucht außer einem empfindlichen Strommesser oder einem Capillarelektrometer keine besonderen Vorrichtungen. Die Umschlagselektrode ist leicht herzustellen und die Titration kann sogar in kürzerer Zeit erfolgen als eine gewöhnliche maßanalytische Bestimmung.

Um die Verhältnisse genauer kennen zu lernen, stellten wir uns die Aufgabe, den Einfluß verschiedener Säuren auf den Verlauf der Potentialkurven einerseits und auf das Umschlagspotential anderseits ausführlich zu untersuchen. Wir verwendeten hierzu Salpeter-, Schwefel-, Phosphor- und Essigsäure in 0,3 n- bis 10 n-Lösungen.

**Versuchsanordnung.**

a) Lösungen, Apparatur. Zur Titration wurde eine fast genau 0,025 n-Lösung von Kaliumchlorid (Kahlbaum mit Garantie) verwendet. Für alle Versuche wurden je 10 *ccm* aus einer und derselben Vollpipette abgemessen. Der Chlorgehalt der Lösung wurde gravimetrisch ermittelt. Im Durchschnitt ergaben drei Bestimmungen für 10 *ccm* 0,0356 *g* AgCl = 0,00881 *g* Cl. Die Titrationen wurden mit einer fast genau 0,05 n-Silbernitratlösung ausgeführt. Die Maßflüssigkeit wurde mit einer Mikrobürette abgemessen. Der Titer der Silbernitratlösung wurde gravimetrisch bestimmt. Drei, vier, bezw. fünf volle Bürettenfüllungen (10 *ccm*) wurden unter Berücksichtigung des Nachlauffehlers abgemessen; das Silber wurde mit Salzsäure im schwachen Überschuß gefällt. Der Mittelwert dieser Bestimmungen ergab für 10 *ccm* 0,0716 *g* AgCl = 0,05388 *g* Ag. 1 *ccm* der Lösung entspricht somit 1,771 *mg* Cl.

[1]) Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 5. Aufl., S. 87 (1932). — [2]) W. D. Treadwell und L. Weiss, Helv. Chimica Acta **2**, 680 (1919); vergl. diese Ztschrft. **63**, 103 (1923), **72**, 446 (1927). J. Pinkhof, Dissertation, Amsterdam 1919; vergl. diese Ztschrft. **60**, 361 (1921).

Die Potentialmessungen wurden mit einem Potentiometer ausgeführt. Die kompensierte Spannung wurde direkt in Millivolt mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1 mV abgelesen. Als Nullinstrument verwendeten wir zur Grobeinstellung ein Zeigergalvanometer (Millivoltmeter für Temperaturmessungen Bereich 0—33 mV) für die Feineinstellung aber diente ein Spiegelgalvanometer (Stromempfindlichkeit $1.10^{-8}$ Amp.). Die Angaben des Potentiometers wurden von Zeit zu Zeit mit einem Normalelement kontrolliert. Die Normal-Kalomelelektrode sowie der elektrolytische Stromschlüssel wurden nach den Angaben von Erich Müller[1]) angefertigt. Der Schlüssel wurde, um etwaige Unterschiede infolge verschiedener Diffusionspotentiale zu vermeiden, für jede Titration frisch hergestellt. Als Zwischenflüssigkeit diente gesättigte $KNO_3$-Lösung. Als Indikatorelektrode wurde zuerst ein Stück Silberblech (Kahlbaum, reinst zur Analyse) verwendet; später erwies sich als praktischer ein etwa 20 *cm* langer und 1,0 *mm* starker Silberdraht. Dieser war unten zu einer kurzen Spirale gewunden, die sich knapp unterhalb des Propellerrührers befand. Einen wesentlichen Unterschied infolge des Formwechsels der Indikatorelektrode konnten wir nicht bemerken. Als Titrationsgefäß diente ein hohes Becherglas von 150 *ccm* Inhalt, das sich in einem Fischer-Elektrolysierstativ befand. Die Spitze des Bürettenhahnes, der mit einem Verlängerungsgriff ausgestattet war, tauchte eben in die Flüssigkeit. Dadurch wurde das lästige Abspülen der Bürettenspitze infolge der Tropfenbildung vermieden. Da der Ausfluß sehr eng war, konnte auch beim kräftigsten Rühren keine Vermischung der Flüssigkeiten in der Spitze beobachtet werden.

b) Ausführung der Titrationen. 10 *ccm* der KCl-Lösung wurden nach Zugabe des entsprechenden Volumens der Säure mit destilliertem Wasser auf genau 60 *ccm* verdünnt. Nach dem Eintauchen der Bürettenspitze in die Flüssigkeit und nach dem Einsetzen des Stromschlüssels wurde der Rührer in Gang gesetzt (etwa 1000 Umdrehungen je Minute). Durch vorsichtiges Öffnen des Bürettenhahnes wurden genau 4,7 *ccm* der Titerflüssigkeit zugesetzt. Nach 1 Minute wurde kompensiert und das Potential abgelesen. Nunmehr wurde die Lösung anteilweise dazugegeben. Der Volumschritt war anfangs 0,1 *ccm*, in der Nähe des Äquivalenzpunktes (Ä. P.) 0,05 *ccm*, nachher wieder 0,1 *ccm*. Die Genauigkeit der exakten rechnerischen Bestimmung des Ä. P. hängt nach den Untersuchungen von Fr. L. Hahn und M. Frommer[2]) nicht von der Größe des Volumschrittes, sondern hauptsächlich von der Konstanz desselben in der Nähe des Ä. P. ab. Wir wählten als Volumschritt 0,05 *ccm*, und zwar so lange, bis keine größere Zunahme des Potentials zu beobachten war. In neutraler Lösung war die Potentialeinstellung nach 1 Minute praktisch konstant. Je saurer aber die Lösung war, desto langsamer stellten sich die Potentialwerte ein; in stark saurer Lösung waren die Potentiale auch nach längerer Zeit inkonstant. Diese langsame Potentialeinstellung ist wahrscheinlich durch das Auftreten starker Diffusionspotentiale zu erklären. Derselbe Umstand verursacht die starken Unterschiede der entsprechenden Potentialwerte zweier Parallel-

[1]) a. a. O. S. 15. — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. **127**, 1 (1927); vergl. diese Ztschrft. **76, 146 (1929); 90, 435** (1932).

bestimmungen, die unter sonst völlig analogen Bedingungen ausgeführt wurden. Um deshalb überhaupt reproduzierbare Werte zu erhalten, wurde wie bei neutraler Lösung immer genau 1 Minute nach dem Zusatz der Silberlösung kompensiert. Durch diese Arbeitsweise konnte eine Übereinstimmung der entsprechenden Potentialwerte auf etwa 3 mV erhalten werden. Die gesamte Ausführung der Titration dauerte ungefähr 40 Minuten.

**A. Einfluß der Säure auf die Titrationspotentialkurve.**

1. Salpetersäure. Tab. I (S. 261) gibt eine Übersicht über den Einfluß der Salpetersäure auf den Gang der Potentialkurven. Die größte Konzentration der Säure, bei der noch titriert werden konnte, war 4 n. In 5 n-Lösung wurde die Silberelektrode angegriffen. Aus der graphischen Darstellung (Abb. 26, S. 264) ist ersichtlich, daß die entsprechenden Potentialwerte um so tiefer sind, je höher die Konzentration der Säure wird. Wir ermittelten den Wendepunkt der Kurven nach dem rechnerischen Verfahren von Fr. L. Hahn und M. Frommer[1]). Während in neutraler Lösung der Wendepunkt der Potentialkurve bei 4,97 *ccm* liegt, also genau dem gravimetrischen Wert entspricht, ist dies in saurer Lösung nicht der Fall. Die Differenz (gefundener Wert minus theoretischer Wert) ist immer positiv und hat merkwürdigerweise bei etwa n-Lösung ein Maximum. Der größte Fehler beträgt 0,05 *ccm* = 1,0%. Das Diagramm (Abb. 26) zeigt ferner, daß im allgemeinen die Potentialkurven mehr oder weniger parallel verlaufen. Doch können wir eine kleine Abnahme der Steilheit konstatieren, denn den größten Richtungskoeffizienten im Wendepunkt besitzt die Kurve in neutraler Lösung.

2. Schwefelsäure. Ebenso wie bei der Salpetersäure wird auch bei Schwefelsäure (Tab. II, S. 262) das Potential der Indikatorelektrode mit steigender Konzentration negativer. Die Differenz zwischen dem gefundenen und dem theoretischen Wert ist auch hier positiv und strebt einem Maximum zu, wenn auch weniger deutlich als bei der Salpetersäure. Der größte Unterschied beträgt 0,03 *ccm* entsprechend 0,6%. Die Indikatorelektrode bleibt durchweg unangegriffen und wir konnten auch in 10 n-Lösung einwandfrei titrieren. Auch im 2. Diagramm (Abb. 27, S. 264) sehen wir mit steigender Säurekonzentration eine parallele Verschiebung der Potentialkurven nach unten, außerdem werden in hoch konz. Schwefelsäure (von 6 n an) die Potentialkurven steiler, die Potentialsprünge werden in der Nähe des Wendepunktes immer größer. Das Maximum des Richtungskoeffizienten beträgt in neutraler Lösung 636; in 10 n-Schwefelsäure beträgt er fast das Doppelte (1026).

3. Phosphorsäure. Laut Tab. III (S. 263) beeinflußt die Phosphorsäure die Lage des Wendepunktes nur wenig; die Projektion

[1]) a. a. O.

Tabelle I.

| 0,05 n-$AgNO_3$-Lösung | Normalität der Salpetersäure. | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | | 0,5 | | 0,75 | | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
| *ccm* | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ |
| 4,70 | 163,7 | 102 | 162,0 | 95 | 152,3 | 110 | 147,6 | 99 | 127,5 | 106 | 117,6 | 104 | 104,5 | 95 |
| 4,80 | 173,9 | 182 | 171,5 | 170 | 163,3 | 154 | 157,5 | 136 | 138,1 | 184 | 128,0 | 176 | 114,0 | 166 |
| 4,85 | 183,0 | 240 | 180,0 | 240 | 171,0 | 248 | 164,3 | 232 | 147,3 | 228 | 136,8 | 248 | 122,3 | 198 |
| 4,90 | 195,0 | 500 | 192,0 | 294 | 183,4 | 318 | 175,9 | 346 | 158,7 | 286 | 149,2 | 356 | 132,2 | 376 |
| 4,95 | 220,0 | **636** | 206,7 | **520** | 199,3 | **558** | 193,2 | 396 | 173,0 | **560** | 167,0 | **574** | 151,0 | **522** |
| 5,00 | 251,8 | 460 | 232,7 | 488 | 227,2 | 436 | 213,0 | **516** | 201,0 | 492 | 195,7 | 448 | 177,1 | 506 |
| 5,05 | 274,8 | 238 | 257,1 | 242 | 249,0 | 274 | 238,8 | 284 | 225,6 | 230 | 218,1 | 216 | 202,4 | 226 |
| 5,10 | 286,7 | 138 | 269,2 | 148 | 262,7 | 123 | 253,0 | 163 | 237,1 | 158 | 228,9 | 141 | 213,7 | 153 |
| 5,20 | 300,5 | | 284,0 | | 276,0 | — | 269,3 | | 252,9 | 99 | 243,0 | 100 | 229,0 | 95 |
| 5,30 | — | | — | | — | | — | | 262,8 | | 253,0 | | 238,5 | |
| Ä. P. *ccm* | 4,97 | | 4,99 | | 4,98 | | 5,02 | | 4,99 | | 4,98 | | 4,99 | |
| Diff. *ccm* | ± 0 | | + 0,02 | | + 0,01 | | + 0,05 | | + 0,02 | | + 0,01 | | + 0,02 | |
| Diff. % | ± 0 | | + 0,4 | | + 0,2 | | + 1,0 | | + 0,4 | | + 0,2 | | + 0,4 | |

Tabelle II.

| 0,05 n-$AgNO_3$-Lösung *ccm* | Normalität der Schwefelsäure. | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | | 1 | | 2 | | 4 | | 6 | | 8 | | 10 | |
| | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ |
| 4,70 | 163,7 | | 150,0 | | 142,0 | | 122,0 | | 101,0 | | 78,2 | | 53,6 | |
| | | 102 | | 111 | | 102 | | 102 | | 107 | | 109 | | 107 |
| 4,80 | 173,9 | | 161,1 | | 152,2 | | 132,2 | | 111,7 | | 89,1 | | 64,3 | |
| | | 182 | | 190 | | 170 | | 136 | | 146 | | 140 | | 184 |
| 4,85 | 183,0 | | 170,6 | | 160,7 | | 139,0 | | 119,0 | | 96,1 | | 73,5 | |
| | | 240 | | 200 | | 206 | | 236 | | 226 | | 214 | | 210 |
| 4,90 | 195,0 | | 180,6 | | 171,0 | | 150,8 | | 130,3 | | 106,8 | | 84,0 | |
| | | 500 | | 388 | | 320 | | 328 | | 354 | | 318 | | 420 |
| 4,95 | 220,0 | | 200,0 | | 187,0 | | 167,2 | | 148,0 | | 122,7 | | 105,0 | |
| | | **636** | | **590** | | **554** | | **582** | | **816** | | **884** | | **1026** |
| 5,00 | 251,8 | | 229,5 | | 214,7 | | 196,3 | | 188,8 | | 166,9 | | 156,3 | |
| | | 460 | | 438 | | 536 | | 564 | | 564 | | 738 | | 794 |
| 5,05 | 274,8 | | 251,4 | | 241,5 | | 224,5 | | 217,0 | | 203,8 | | 196,0 | |
| | | 238 | | 260 | | 216 | | 270 | | 262 | | 294 | | 312 |
| 5,10 | 286,7 | | 264,4 | | 252,3 | | 238,0 | | 230,1 | | 218,5 | | 211,6 | |
| | | 138 | | 148 | | 165 | | 171 | | 157 | | 172 | | 156 |
| 5,20 | 300,5 | | 279,2 | | 268,8 | | 255,1 | | 245,8 | | 235,7 | | 227,2 | |
| | | | | 86 | | 116 | | 96 | | 101 | | 95 | | 108 |
| 5,30 | — | | 288,8 | | 280,4 | | 264,7 | | 255,9 | | 245,2 | | 238,0 | |
| Ä. P. *ccm* | 4,97 | | 4,98 | | 5,00 | | 5,00 | | 4,98 | | 4,99 | | 4,99 | |
| Diff. *ccm* | ± 0 | | + 0,01 | | + 0,03 | | + 0,03 | | 0,01 | | 0,02 | | 0,02 | |
| Diff. % | ± 0 | | + 0,2 | | + 0,6 | | + 0,6 | | 0,2 | | 0,4 | | 0,4 | |

Tabelle III[1]).

| 0,05 n-$AgNO_3$-Lösung *ccm* | Normalität der Phosphorsäure ($H_3PO_4$). 0 | | 1 | | 3 | | 4 | | 6 | | 8 | | 10 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | mV | $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ |
| 4,70 | 180,0 | 85 | 167,5 | 85 | 166,8 | 51 | 153,2 | 93 | 149,0 | 92 | 143,5 | 110 | 135,5 | 117 |
| 4,80 | 188,5 | 114 | 176,0 | 122 | 171,9 | 126 | 162,5 | 143 | 158,2 | 136 | 154,5 | 112 | 147,2 | 136 |
| 4,85 | 194,2 | 172 | 182,1 | 194 | 178,2 | 156 | 169,2 | 156 | 165,0 | 166 | 160,1 | 178 | 154,0 | 196 |
| 4,90 | 202,8 | 214 | 191,8 | 228 | 186,0 | 182 | 177,0 | 230 | 173,3 | 222 | 169,0 | 224 | 163,8 | 254 |
| 4,95 | 213,5 | 360 | 203,2 | 356 | 195,1 | 270 | 188,5 | 290 | 184,4 | 310 | 180,2 | 328 | 176,5 | 386 |
| 5,00 | 231,5 | **490** | 221,0 | **446** | 208,6 | **458** | 203,0 | **436** | 199,9 | **442** | 196,6 | **432** | 195,8 | **492** |
| 5,05 | 256,0 | 340 | 243,3 | 264 | 231,5 | 290 | 224,8 | 360 | 222,0 | 318 | 218,2 | 382 | 220,4 | 344 |
| 5,10 | 273,0 | 240 | 256,5 | 204 | 246,0 | 268 | 242,8 | 208 | 237,9 | 232 | 237,3 | 214 | 237,6 | 252 |
| 5,15 | 285,0 | 148 | 266,7 | 146 | 259,4 | 172 | 253,2 | 178 | 249,5 | 170 | 248,0 | 164 | 250,2 | 116 |
| 5,20 | 292,4 | | 274,0 | | 268,0 | | 262,1 | | 258,0 | | 256,2 | | 256,0 | |
| Ä. P. *ccm* | 5,02 | | 5,02 | | 5,03 | | 5,02 | | 5,03 | | 5,03 | | 5,02 | |
| Diff. *ccm* | ± 0 | | ± 0 | | + 0,01 | | ± 0 | | + 0,01 | | + 0,01 | | ± 0 | |
| Diff. % | ± 0 | | ± 0 | | + 0,2 | | ± 0 | | + 0,2 | | + 0,2 | | ± 0 | |

[1]) Diese Titrationen wurden beim Anfangsvolumen 120 *ccm* ausgeführt. Die Chlorid-Lösung wurde mit einer Pipette abgemessen; 10 *ccm* Chlorid-Lösung verbrauchten 5,02 *ccm* Silberlösung.

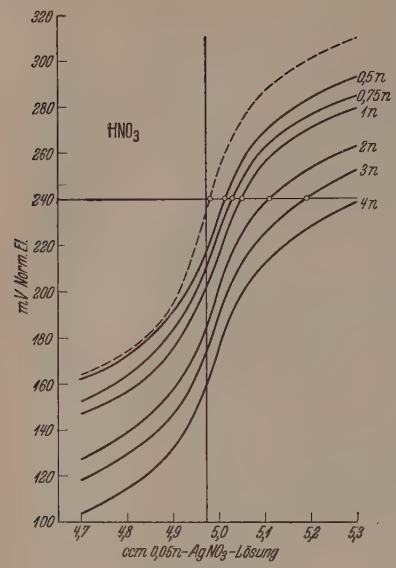



Abb. 26.

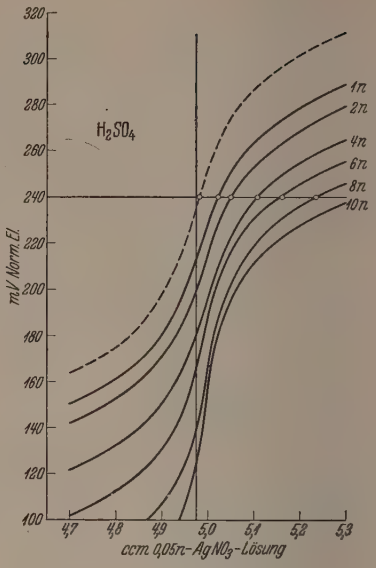



Abb. 27.

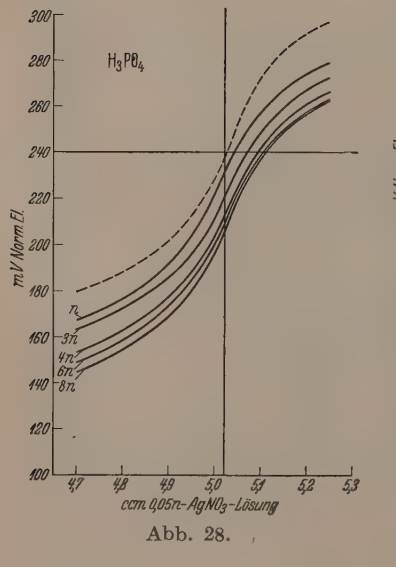



Abb. 28.

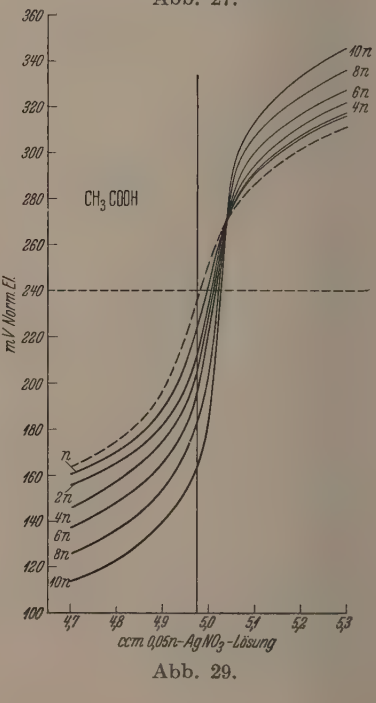



Abb. 29.

Tabelle IV.

| 0,05 n-$AgNO_3$-Lösung ccm | Normalität der Essigsäure. 0 mV | 0 $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | 1 mV | 1 $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | 2 mV | 2 $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | 4 mV | 4 $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | 6 mV | 6 $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | 8 mV | 8 $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ | 10 mV | 10 $\frac{\Delta P}{\Delta c}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,70 | 163,7 | | 160,3 | | 155,3 | | 146,0 | | 137,2 | | 126,0 | | 113,1 | |
| | | 102 | | 100 | | 99 | | 107 | | 102 | | 100 | | 90 |
| 4,80 | 173,9 | | 170,3 | | 165,2 | | 156,7 | | 147,4 | | 136,0 | | 122,1 | |
| | | 182 | | 138 | | 140 | | 152 | | 154 | | 124 | | 156 |
| 4,85 | 183,0 | | 177,2 | | 172,2 | | 164,3 | | 155,1 | | 142,2 | | 129,9 | |
| | | 240 | | 226 | | 210 | | 234 | | 188 | | 276 | | 238 |
| 4,90 | 195,0 | | 188,5 | | 182,7 | | 176,0 | | 164,5 | | 156,0 | | 140,8 | |
| | | 500 | | 396 | | 272 | | 270 | | 310 | | 258 | | 224 |
| 4,95 | 220,0 | | 208,3 | | 196,3 | | 189,5 | | 180,0 | | 168,9 | | 152,0 | |
| | | **636** | | **800** | | **910** | | 850 | | **1244** | | 698 | | 630 |
| 5,00 | 251,8 | | 248,3 | | 241,8 | | 232,0 | | 242,2 | | 203,8 | | 183,5 | |
| | | 460 | | 602 | | 644 | | **890** | | 776 | | **1630** | | **2130** |
| 5,05 | 274,8 | | 278,4 | | 274,0 | | 276,5 | | 281,0 | | 285,3 | | 290,0 | |
| | | 238 | | 256 | | 460 | | 340 | | 400 | | 444 | | 464 |
| 5,10 | 286,7 | | 291,2 | | 297,0 | | 293,5 | | 300,5 | | 307,5 | | 313,2 | |
| | | 138 | | 168 | | 95 | | 182 | | 165 | | 175 | | 208 |
| 5,20 | 300,5 | | 308,0 | | 306,5 | | 311,7 | | 317,0 | | 325,0 | | 334,0 | |
| | | | | 80 | | 105 | | 101 | | 108 | | 115 | | 113 |
| 5,30 | — | | 316,0 | | 316,0 | | 321,8 | | 327,8 | | 336,5 | | 345,3 | |
| Ä. P. ccm | 4,97 | | 4,98 | | 4,99 | | 5,00 | | 4,98 | | 5,02 | | 5,02 | |
| Diff. ccm | ± 0 | | + 0,01 | | + 0,02 | | + 0,03 | | + 0,01 | | + 0,05 | | + 0,05 | |
| Diff. % | ± 0 | | + 0,2 | | + 0,4 | | + 0,6 | | + 0,2 | | + 1,0 | | + 1,0 | |

desselben auf der Volumachse fällt fast mit dem Ä. P. zusammen. Der größte Unterschied beträgt nur 0,01 *ccm* = 0,2%. Die Potentialkurven verlaufen fast parallel (Diagramm Abb. 28, S. 264).

4. Essigsäure. Tab. IV (S. 265) zeigt die Messungen mit Essigsäure. Auch sie übt einen merklichen Einfluß auf den Gang der Potentialkurven, doch ist namentlich aus der Abb. 29 (S. 264) folgender Unterschied gegenüber den Mineralsäuren zu bemerken: In Gegenwart von $HNO_3$, $H_2SO_4$ und von $H_3PO_4$ verlaufen die Potentialkurven mehr oder weniger parallel, in Gegenwart von Essigsäure aber schneiden sie sich. Je größer die Konzentration der Säure ist, um so steiler verlaufen die Kurven. In 10 n-Lösung ist der Richtungskoeffizient im Wendepunkt sehr groß, und zwar über 2000. Auch hier entspricht dem Wendepunkt ein größerer Verbrauch der Silberlösung als in neutraler Lösung, der Fehler ist sogar etwas größer. Vielleicht hängt dies mit den Unregelmäßigkeiten zusammen, welche bei der Titration in stark essigsaurer Lösung leicht eintreten. So konnten wir beobachten, daß die Indikatorelektrode von Versuch zu Versuch verschieden ansprach und bei zwei gleichen parallelen Bestimmungen sehr große Unterschiede in den Potentialwerten auftraten. Den Grund dieser Unregelmäßigkeit konnten wir nicht finden; wahrscheinlich handelte es sich um eine Passivitätserscheinung. Durch Abschaben der Indikatorelektrode und gründliches Waschen konnte in fast allen Fällen Abhilfe geschaffen werden.

### B. Einfluß der Säure auf das Umschlagspotential

Nach diesen Messungen wird also das Potential der Indikatorelektrode durch Säurezusatz mehr oder weniger unedler; dadurch wird auch das Umschlagspotential beeinflußt, und zwar — wie aus dem Verlauf der Potentialkurven folgt — ziemlich stark. Um diesen Einfluß genauer kennen zu lernen, machten wir eine Reihe von Potentialmessungen von AgCl-Suspensionen in Säuren verschiedener Konzentrationen.

Zu diesem Zweck stellten wir uns eine größere Menge AgCl durch Fällen einer Silbernitratlösung mit KCl in geringem Überschuß dar. Als Fällungsgefäß benutzten wir den Titrierbecher. Durch Dekantieren und Waschen mit destilliertem Wasser wurde der Niederschlag gereinigt. Um die letzten Anteile an KCl, bezw. an $KNO_3$ zu entfernen wurde bei den letzten Waschungen vor der Dekantation etwa 10 Minuten mit Motor stark gerührt. Zur Kontrolle der Reinheit des so präparierten Silberchlorids wurde eine kleine Menge desselben in destilliertem Wasser suspendiert und nach dem Einsetzen der Silberelektrode das Potential gegen die Normal-Kalomelelektrode gemessen. Die Waschungen wurden so lange fortgesetzt, bis eine vollständige Konstanz der Potentialdifferenz eintrat. Beim Waschen des Silberchlorids konnten wir dessen Peptisationserscheinungen gut beobachten. Da bekanntlich die Silberhalogenide starke Adsorptionserscheinungen zeigen, so wäre es möglich, daß das Umschlagspotential von AgCl von der Art der Bereitung desselben abhinge. Das Silberchlorid adsorbiert die Ag-Ionen, was besonders leicht eintritt, wenn wir eine KCl-Lösung mit überschüssiger

$AgNO_3$-Lösung fällen. In der Tat konnten wir beobachten, daß das so gefällte Silberchlorid viel länger gewaschen werden mußte. Die adsorbierten Ag-Ionen wurden, wenn auch langsam, doch vollständig abgegeben. Beide Präparate stimmten schließlich bezüglich des Potentials vollkommen überein. Das Silberchlorid wurde noch feucht in einem braunen Pulverglas aufbewahrt.

Nun wurde mit einem Glasstab etwas AgCl in Wasser, bezw. in der Säurelösung suspendiert. Nach dem Einsetzen der Silberelektrode wurde der Rührer in Gang gesetzt und nach 20 Minuten das Potential gemessen. Um eine etwaige Polarisation zu verhüten, wurde auch während der Messung stark gerührt. Für das Löslichkeitsprodukt von AgCl bei Zimmertemperatur wird in der Literatur der Wert $0{,}94 \cdot 10^{-10}$ angegeben. Aus der Nernstschen Formel berechnet sich daraus das Potential gegen die Normalkalomelelektrode zu 0,235 Volt. Unsere Messungen ergaben im Mittel den Wert 0,2355 Volt, also gute Übereinstimmung.

Tab. V gibt einen Überblick über die Veränderung des Umschlagspotentials durch die Gegenwart der Säuren. Bei den Messungen zeigte es sich, daß die Potentiale in stark sauren Lösungen sich sehr langsam einstellen. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurden alle Potentialmessungen genau nach 20 Minuten ausgeführt, weil bei der Aufnahme der Potentialkurve der Ä. P. in ungefähr derselben Zeit erreicht wurde.

Tabelle V.

| Konz. | $HNO_3$ mV | $H_2SO_4$ mV | $H_3PO_4$ mV | $CH_3COOH$ mV |
|---|---|---|---|---|
| 0,3 n | 221,0 | — | — | — |
| 0,5 n | 217,0 | 215,2 | — | — |
| 0,75 n | 210,3 | — | — | — |
| 2 n | 209,0 | 211,2 | 215,0 | 231,0 |
| n | 195,2 | 204,2 | 209,2 | 229,8 |
| 3 n | 179,8 | 189,3 | 206,5 | 221,5 |
| 4 n | 171,0 | 179,5 | 203,4 | 216,4 |
| 5 n | — | 174,0 | 202,7 | 211,1 |
| 6 n | — | 160,3 | 199,1 | 205,0 |
| 8 n | — | 141,8 | 192,2 | 199,2 |
| 10 n | — | 122,0 | 180,3 | 193,0 |

Durch die Gegenwart der Säuren wird das Umschlagspotential unedler. Je größer der Säuregrad, um so negativer werden die Potentialwerte. Den größten Einfluß hat Salpetersäure, den geringsten Essigsäure. Über den Grund dieses Unedlerwerdens des Umschlagspotentials kann nichts Bestimmtes ausgesagt werden, Untersuchungen darüber sind im Gang.

**C. Die Verwendbarkeit der Umschlagselektroden oder des gegengeschalteten Umschlagspotentials für die Titration in stark sauren Lösungen.**

Wie schon anfangs erwähnt wurde, kann die potentiometrische Titration so erfolgen, daß wir auf ein bestimmtes Umschlagspotential titrieren. Verwendet man anstatt der n-Kalomelelektrode ein Halbelement, dessen Potential ebenso groß ist, wie das Potential der Indikatorelektrode im Ä. P., so wird diese Kette im Ä. P. stromlos. Auf diesem Prinzip beruht die bequeme und einfache Methode der potentiometrischen Titration nach Treadwell-Pinkhof. Wir können aber auch die n-Kalomelelektrode verwenden und schalten der Kette: (Indikatorelektrode-Titrierbecher-Normal-Kalomelelektrode) eine Potentialdifferenz entgegen, die der Potentialdifferenz dieser Kette im Ä. P. entspricht. Bei der Titration zeigt ein in dem kompensierten Kreis eingeschaltetes Galvanometer auf Null (Methode Erich Müller). Schindler[1]) gibt für das Umschlagspotential den Wert + 0,24 Volt an.

Selbstverständlich gibt die Titration nach diesen Methoden nur dann genaue Resultate, wenn das Potential der Indikatorelektrode im Ä. P. dem Potential der Umschlagselektrode, bezw. dem Umschlagspotential entspricht. Tab. V (S. 267) zeigt aber, daß das Potential der Indikatorelektrode auch vom Säuregrad abhängig ist. Ein Blick auf die Diagramme (Abb. 26 bis 29, S. 264) belehrt uns weiter, daß einem bestimmten Wert auf der Potentialachse mehrere, und zwar größere Werte auf der Volumachse entsprechen. Die gestrichelte Kurve zeigt die Titration in neutraler Lösung. Die Unterschiede sind in stark sauren Lösungen beträchtlich. Tab. VI gibt einen Überblick über die Größe des Fehlers in Prozenten, falls man das von Schindler empfohlene Umschlagspotential (+ 0,240 Volt) verwendet. (Die Zahlen sind aus der graphischen Darstellung entnommen, also nicht experimentell bestimmt.)

Tabelle VI.

| Konz. der Säure | $HNO_3$ % | $H_2SO_4$ % | $H_3PO_4$ % | $CH_3COOH$ % |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| 0,5 n | 0,8 | — | — | — |
| 0,75 n | 1,0 | — | — | — |
| n | 1,6 | 1,0 | 1,4 | 0,4 |
| 2 n | 2,8 | 1,6 | — | 0,6 |
| 3 n | 4,4 | — | 2,0 | — |
| 4 n | 6,8 | 2,8 | 2,4 | 0,8 |
| 6 n | — | 3,8 | 2,8 | 0,8 |
| 8 n | — | 5,2 | 2,8 | 1,0 |
| 10 n | — | 7,2 | — | 1,0 |

Wir bemerken, daß bei dieser Methode ziemlich starke Abweichungen

[1]) Zur Theorie und Praxis der potentiometrischen Maßanalyse, Dissertation, Dresden 1920.

(bis 7%) auftreten können. Etwas günstiger wären die Resultate bei der Verwendung der Treadwellschen Umschlagselektrode (Silber, tauchend in eine AgCl-Suspension, der zur besseren Leitfähigkeit wenige Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure zugesetzt sind). Da das Potential dieser Elektrode $E_c = 0{,}235$ Volt beträgt, sind die Unterschiede etwas kleiner. Bedenklicher aber ist der Gebrauch der unpolarisierbaren Elektroden, die H. Laur[1]) für die Cl-Titration empfiehlt. Für die Elektrode $Hg/Hg_2(CH_3COO)_2/n\text{-}CH_3COONa$ mit dem Potential $E_c = +0{,}245$ ist der Unterschied in 4 n-Salpetersäure, bezw. in 10 n-Schwefelsäure etwa 9%. Unbrauchbar aber wäre in dem Falle die Elektrode Pt, $J_2$/2 n-KJ mit $E_c = +0{,}265$ Volt. Der Fehler ist schon in neutraler Lösung 1,0% in 3 n-Salpetersäure z. B. aber schon etwa 10%.

Ähnlich wie Säuren, üben auch neutrale Salze einen, wenn auch schwächeren Einfluß auf den Verlauf der Potentialkurven aus. Die diesbezüglichen Versuche sind im Gange.

**Zusammenfassung.**

1. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß verschiedener Säuren auf den Verlauf der Titrationspotentialkurve bei der potentiometrischen Chloridtitration genauer untersucht. Die Steilheit der Kurve nimmt bei Salpeter- und Phosphorsäure mit steigender Konzentration ab, bei Schwefel- und Essigsäure aber zu.

2. Die Titration des Cl-Ions kann nach der Methode R. Behrend[2]) und Wilhelm Böttger[3]) auch in sehr stark saurer Lösung mit genügender Genauigkeit erfolgen. In stark sauren Lösungen entspricht dem Wendepunkt auf der Volumachse ein etwas größerer Verbrauch der Titerflüssigkeit als in neutraler Lösung. Der Unterschied ist aber auch in 10 n-Säurelösungen nicht größer als 1%.

3. Das Umschlagspotential des Silberchlorids wird durch die Gegenwart der Säuren unedler. Am stärksten ist der Einfluß der Salpetersäure, am schwächsten der der Essigsäure. In sehr stark sauren Lösungen konnten Unterschiede bis 0,100 Volt beobachtet werden.

4. Der Gebrauch einer Umschlagselektrode oder eines bestimmten Umschlagspotentials (Methode Treadwell-Pinkhof, Erich Müller) ist für die Titration stark saurer Lösungen nicht zu empfehlen. Das Unedlerwerden der Indikatorelektrode verursacht einen Mehrverbrauch an Titerflüssigkeit. Bei Anwendung des Umschlagspotentials + 0,240 Volt (Schindler) beträgt der Unterschied bei den starken Mineralsäuren bis 7%. Bei Umschlagselektroden mit höherem Potential (Laur) werden die Resultate unbrauchbar.

[1]) Die Anwendung der Umschlagselektroden bei der potentiometrischen Maßanalyse, Dissertation, Dresden 1929. — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **34**, 744 (1895); **67**, 207 (1925/26). — [3]) Ztschrft. f. physik. Chem. **24**, 253 (1897); vergl. diese Ztschrft. **39**, 363 (1900).

# Die Mikrobestimmung der Alkalicarbonate.

## Mikroalkalimetrische Studien II[1]).

Von

**J. Mika**, Sopron (Ungarn).

[Eingegangen am 4. März 1935.]

Die Untersuchung der Mikrotitration von Alkalicarbonaten besitzt nicht nur aus dem Grunde ein besonderes Interesse, daß eine Störung der genauen Titrationsendpunktbestimmung durch die entbundene Kohlensäure zu befürchten ist, sondern daß hiermit auch die Frage der Titration von den meist carbonathaltigen starken Laugen gelöst ist.

Die nachstehend beschriebene Untersuchung wurde unter ähnlichen Versuchsverhältnissen und mit Berücksichtigung von gleichen Gesichtspunkten durchgeführt, wie die vor einigen Jahren vom Verfasser dieses Aufsatzes erschienenen mikro-acidimetrischen Studien[2]). Es wird also im folgenden angestrebt, Carbonatmengen von einigen Milligrammen mit einer relativen Analysengenauigkeit von etwa 0,1% zu bestimmen. Die Titrationen werden dabei, den Leistungen der heutzutage gebräuchlichen Mikrobüretten entsprechend, mit einer 0,01 n-Maßflüssigkeit durchgeführt. Der Verbrauch an Titrierlösung beträgt unter solchen Umständen durchschnittlich 5—6 *g*[3]). Als normales Probenvolum wird etwa 1 *ccm* betrachtet. Die genaue Bestimmung des Titrationsendpunktes erfolgt gemäß dem gestatteten geringen Analysenfehler mit Hilfe einer entsprechenden Vergleichslösung. Die Farben der Flüssigkeiten werden dabei nur bei axialer Durchsicht verglichen, so daß man die notwendige Indikationskorrektur ein für allemal bestimmen kann. Natürlich ist die Vorbedingung dieses Umstandes, daß ständig nur gleich breite, cylindrische Gefäße verwendet werden, und zwar kommen bei der vorliegenden Untersuchung Reagensgläschen mit einem inneren Durchmesser von 14 *mm* und mit flachem Boden zur Verwendung. Das Durchrühren der Probe geschieht mit Hilfe eines während der Titration ständig durchgeleiteten, kohlensäurefreien Luftstromes.

Die zuletzt genannte Maßnahme läßt sich bei der Mikrotitration der Alkalicarbonate sehr vorteilhaft auswerten. Der durchgeleitete Luftstrom gleicht nämlich nicht nur die durch die zugesetzte Maßlösung in

[1]) I. Teil: Mitt. berg- u. hüttenmänn. Abt. Kgl. ung. Palatin-Joseph-Universität f. techn. u. Wirtschaftswissensch. **6**, 227 (1934). — [2]) J. Mika, Mikrochemie **9**, 143 (1931); **10**, 384 (1931/32); diese Ztschrft. **86**, 54 (1931). — [3]) In Anbetracht der zweifellosen Vorteile der gravimetrischen Mikrotitrationen, wurde auch bei dieser Arbeit die von J. Mika in dieser Ztschrft. **78**, 268 (1929) beschriebene Mikro-Wägebürette benutzt. Hier sei bemerkt, daß die erforderlichen übrigen Apparaturen vom gleichen Verfasser in der Zeitschrift Mikrochemie **10**, 391 (1931/32) beschrieben sind.

der Probe entstandenen Konzentrationsunterschiede aus, sondern befreit sie auch vom gelösten Kohlendioxyd und auf diese Weise von der ungünstigen Anwesenheit der entstehenden Kohlensäure[1]). Er macht also das Auskochen und nachfolgende Abkühlen der Lösung zwecks genauer Bestimmung des Titrationsendpunktes überflüssig. Man erspart folglich umständliche Arbeit und gewinnt dabei die Sicherheit, daß durch die etwaige Löslichkeit des Glases in der Siedehitze kein Fehler entsteht.

Bekanntlich erfordert die Umsetzung der Kohlensäure in Kohlendioxyd eine gewisse Zeit. Demgemäß kann bei der Titration der Carbonate beobachtet werden, daß sich die anscheinend fertig titrierte Probe oft nach einigen Minuten wieder als untertitriert erweist. Da die Farbe des Indikators infolge der allmählich geringer werdenden Konzentration der Kohlensäure zurückgeht, ist es klar, daß man das Zugeben der Maßflüssigkeit so lange fortsetzen muß, bis kein Farbrückgang bemerkbar wird. Bei einem je saureren Titrierexponenten man die Titration beendet, desto eher erreicht man dies. Die Änderung der Kohlensäurekonzentration beeinflußt nämlich die Größe der höheren Wasserstoff-Ionen-Konzentration unwesentlicher. Es ist aber leicht einzusehen, daß dabei auch die Schärfe der Indikation in unerwünschter Weise verringert wird. Man beachte daher, daß man die Titration mindestens bei einem solchen Wasserstoff-Ionen-Exponenten beende, bei welchem die dem zulässigen Tropfenfehler entsprechenden Mengen der Maßlösung unbedingt noch eine deutlich wahrnehmbare Farbänderung des Indikators hervorrufen. Theoretische Erwägungen lehren, daß bei den oben erwähnten Versuchsverhältnissen diese Grenze etwa $p_H = 4{,}8$ ist[2]). Sicherheitshalber wird deshalb der Titrierexponent $p_T = 5{,}0$ gewählt. Einen solchen Titrationsendpunkt läßt eine Vergleichslösung erkennen, die z. B. 0,025 molar in bezug auf Citronensäure, 0,05 molar an sekundärem Natriumphosphat ist und dabei dieselbe Menge des gleichen Indikators enthält wie die Probe. Hier sei bemerkt, daß man bei obigem Titrierexponenten die günstigste mikrotitrimetrische Indikation durch 0,050 *ccm* 0,02%ige Methylrotlösung erhält[3]).

Beendet man die Titration der Carbonate bei dem oben angegebenen Wasserstoff-Ionen-Exponenten, so ist natürlich die Probe übertitriert. Um den richtigen Verbrauch an Maßlösung zu erhalten, muß man daher eine entsprechende Indikationskorrektur anwenden[4]). Es ist leicht einzusehen, daß die zahlenmäßige Größe dieser Korrektur von dem Titrationsendvolumen abhängig ist. Zu ihrer Bestimmung muß man daher eine bestimmte Menge einer durch Lüften von der gelösten Kohlensäure

[1]) Vergl. F. Kohlrausch, Ztschrft. f. physik. Chem. **42**, 193 (1902). — [2]) Siehe J. Mika, Mikrochemie **9**, 151 (1931). — [3]) Siehe J. Mika, a. a. O. — [4]) W. Böttger, Ztschrft. f. angew. Chem. **35**, 497 (1922); vergl. diese Ztschrft. **65**, 224 (1924/25).

befreiten Lösung, deren Zusammensetzung mit jener der fertig titrierten Probe übereinstimmt, bis zum gewählten Titrierexponenten titrieren. Man hat aber dabei die größte Sorgfalt anzuwenden, daß nicht durch etwaige Verunreinigung der ungepufferten Lösung ein Fehler entstehe! Die Titration von 7 *ccm* mit 0,050 *ccm* 0,02%iger Methylrotlösung versehenen 0,01 m-Natriumchloridlösung mit 0,01 n-Salzsäure ergab die folgenden Resultate:

| a) | | b) | |
|---|---|---|---|
| 0,0075 *g* | | 0,0066 *g* | |
| 0,0076 „ | | 0,0080 „ | |
| 0,0060 „ | | 0,0070 „ | |
| Mittelwert: | 0,007 ± 0,0005 *g* | | 0,007 ± 0,0004 *g* |

Mit 7 *ccm* 0,01 m-Kaliumchlorid-Lösung erhält man:

| c) | | d) | |
|---|---|---|---|
| 0,0079 *g* | | 0,0061 *g* | |
| 0,0073 „ | | 0,0055 „ | |
| 0,0072 „ | | 0,0064 „ | |
| Mittelwert: | 0,0074 ± 0,0002 *g* | | 0,0060 ± 0,0003 *g* |

Hieraus ist ersichtlich, daß es gleichgültig ist, ob man zur Bestimmung der Indikationskorrektur eine Lösung von Natrium- oder Kaliumchlorid verwendet, d. h. ob man Natrium- oder Kaliumcarbonat titriert hat. Man muß in beiden Fällen von dem Maßlösungsverbrauch für jeden Kubikzentimeter des Titrationsendvolumens eine Menge von 0,001 *g* der 0,01 n-Salzsäure in Abzug bringen.

Bei den Versuchen a bis c kamen von verschiedenen Lieferungen stammende, mit „zur Analyse mit Garantieschein von C. A. F. Kahlbaum" bezeichneten Natrium-, bezw. Kaliumchlorid-Präparate zur Verwendung, bei der Versuchsreihe d wurde „Kalium chloratum cryst. pro analysi von E. Merck" gebraucht. Zum Auflösen diente ein immer frisch bereitetes, doppelt destilliertes Wasser. Dieses wurde zuerst von einem mit Ätzkalk enthärteten, mit Kaliumpermanganat versetzten, vor der Destillation mit Phosphorsäure angesäuerten Leitungswasser und dann von einem durch Kalkwasser eben basisch gemachten Destillat des ersteren abdestilliert[1]). Die Destillationsapparate waren vollständig aus Jenaer Geräteglas hergestellt. Ein solches Wasser besitzt im Gleichgewicht mit der Luftkohlensäure eine spezifische Leitfähigkeit von etwa $1 \cdot 10^{-6}$, ist also für analytische Zwecke von ausgezeichneter Reinheit.

Sämtliche gebrauchten Gefäße waren aus Jenaer Geräteglas hergestellt und vor dem ersten Gebrauch gründlich ausgedämpft worden[2]). Die während der Versuche aufbewahrten Lösungen wurden mit Hilfe eines auf den Kolbenhals gestülpten, mit Gummistopfen gedichteten Glases vor äußeren Einwirkungen geschützt, damit in die Lösung keine Verunreinigung gelangte. Es wurde weiter dafür gesorgt, daß während der Versuche die Luft des Laboratoriums immer rein war.

[1]) Vergl. F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl., S. 114 (1916). — [2]) Siehe Wilhelm Ostwald und R. Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 4. Aufl., S. 512 (1925).

Zum Durchlüften der Proben diente ein kohlendioxydfreier Luftstrom. Diesen lieferte ein Wasserstrahlgebläse. Die Luft wurde aus dem Freien eingesaugt, in Ehmannschen Waschflaschen mit Schwefelsäure, dann zweifach mit konz. Kalilauge und, um die etwa mitgerissenen Reagensteilchen sicher zurückzuhalten, mit Wasser gewaschen und schließlich noch durch einen Wattebausch geleitet. Es wurde immer so lange gelüftet, bis keine weitere Farbänderung der mit Indikator versetzten Lösung bemerkbar war.

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Erörterungen verfährt man bei der Mikrotitration der Alkalicarbonate folgendermaßen: Die Probe, die ungefähr 1—4 *mg* Alkalicarbonat, oder 3—7 *mg* Alkalibicarbonat in etwa 1 *ccm* gelöst enthält, wird in einem Titrationsgefäß von 1,4 *cm* innerem Durchmesser mit 0,050 *ccm* 0,02%iger Methylrotlösung versehen und so lange unter lebhaftem Durchrühren mit einem kohlendioxydfreien Luftstrom mit 0,01 n-Salzsäure versetzt, bis die rote Farbe der Lösung nur langsam verschwindet. Nun durchlüftet man die Probe etwa eine Viertelstunde lang und setzt die Zugabe der Maßflüssigkeit erst danach fort. Die Titration ist beendet, wenn die Probe, axial betrachtet, die Farbe der Vergleichslösung mindestens 5 Minuten lang behält. Die Vergleichslösung ist in bezug auf Citronensäure 0,025 molar, und an sekundärem Natriumphosphat 0,050 molar. Beim Gebrauch werden 6—7 *ccm* dieser Puffermischung in einem 1,4 *cm* breiten Titrationsgefäß ebenfalls mit der oben angegebenen Menge Methylrot versetzt. Bei der Berechnung muß man von dem Maßlösungsverbrauch für jeden Kubikzentimeter des Titrationsendvolumens eine Menge von 0,001 *g* in Abzug bringen.

Als Beweis der Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens werden nachstehend die Ergebnisse von Carbonat-, bezw. Bicarbonattitrationen mitgeteilt (Tabelle S. 274).

Zur Kontrolle der Carbonattitration empfiehlt es sich, vom Natriumoxalat auszugehen. Dieses Präparat ist nämlich leicht vollkommen rein zu beziehen, und läßt sich zuerst durch vorsichtiges Erhitzen im Platintiegel mit aufgelegtem Deckel, dann — um die Kohle vollständig zu verbrennen — durch etwas stärkeres Erhitzen im halbbedeckten Zustand einfach in Natriumcarbonat überführen[1]). Bekanntlich wird zwar dabei ein Teil des Natriumcarbonats unter Bildung von Natriumoxyd zersetzt, doch beeinflußt dies die Genauigkeit der Methode nicht, wenn man die Menge des titrierten Carbonates nur ausgehend von der erhitzten Natriumoxalatmenge berechnet. Dabei verfährt man genauer, wenn man das notwendige Quantum des Natriumoxalates nicht direkt einwägt, sondern

[1]) Siehe S. P. L. Sørensen, diese Ztschrft. **36**, 639 (1897); **42**, 333 und 512 (1903).

aus einer größeren Einwage eine größere Menge Sodalösung herstellt und diese entsprechend unterteilt. Bekanntlich muß man bei jeder Wägung mit der Kuhlmannschen Mikrowaage mit einem Fehler von $\pm 0{,}002\,mg$ rechnen[1]), also bei einer durchschnittlichen Einwage von etwa 4 *mg* mit einem relativen Fehler von 0,05%. Der wahrscheinliche Maximalfehler[2]) beträgt unter solchen Umständen $\sqrt{0{,}05^2 + 0{,}05^2} = 0{,}07\%$. Wägt man dagegen etwa 2 *g* Natriumoxalat auf einer gewöhnlichen analytischen Waage ein, löst das daraus bereitete Natriumcarbonat in etwa 500 *g* Wasser auf, bestimmt das Lösungsgewicht durch Wägungen mit einem maximalen Einzelfehler von $\pm 0{,}005\,g$ und dessen etwa 1 *g* schwere Anteile mit einem solchen von $\pm 0{,}0001\,g$, so läßt sich berechnen, daß der wahrscheinliche Maximalfehler

$$\sqrt{0{,}005^2 + 0{,}005^2 + 0{,}001^2 + 0{,}001^2 + 0{,}01^2 + 0{,}01^2} = 0{,}016\%$$

ist. Unter Berücksichtigung dieser Umstände wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten.

| Natriumoxalat | | Titrierte Lösungsmenge | Verbrauch an 0,009567 n-Salzsäure | | Natriumcarbonat | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| eingewogen | Reaktionsprodukt gelöst zu | | gefunden | korrigiert | gefunden | berechnet | Differenz |
| *g* | *g* | *g* | *g* | *g* | *mg* | *mg* | % |
| 1,9366 | 512,31 | 0,7210 | 4,258 | 4,253 | 2,156 | 2,155 | +0,05 |
| | | 1,1141 | 6,564 | 6,556 | 3,323 | 3,334 | −0,03 |
| | | 1,0416 | 6,147 | 6,140 | 3,112 | 3,114 | −0,06 |
| 1,9960 | 610,60 | 1,0998 | 5,614 | 5,607 | 2,842 | 2,843 | −0,04 |
| | | 1,3470 | 6,879 | 6,871 | 3,483 | 3,482 | +0,03 |
| | | 0,4932 | 2,517 | 2,514 | 1,274 | 1,275 | −0,08 |
| | | | | | Durchschnittlich: | | −0,02 |

Zu den obigen Versuchen kamen zwei aus verschiedenen Lieferungen stammende Präparate „Oxalsaures Natrium zur Analyse mit Garantieschein" von C. A. F. Kahlbaum zur Verwendung, deren alkalimetrischer Gehalt laut dem Garantieschein 99,96% war. Bei der Angabe der eingewogenen Natriumoxalatmenge wurde dies berücksichtigt. Das Überführen des Oxalates in Carbonat geschah mit Hilfe eines zu Veraschungen gebräuchlichen elektrischen Schalenofens mit Luftzug von Heraeus. Um das Salz möglichst gleichmäßig zu erhitzen, wurde dabei der Tiegel etwa 1 *cm* über dem Boden des Ofens auf ein Porzellandreieck gestellt. Die Temperatur wurde so geregelt, daß die Soda nicht sinterte, bevor die Kohle nicht verbrannte. Um das Reaktionsprodukt zu lösen, wurde der Platintiegel samt Deckel in einem gewogenen Jenaer Becherglas mit der notwendigen Menge doppelt destillierten Wassers überschichtet. Löste sich die Soda vollkommen auf und

[1]) Siehe F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., S. 76 (1926). — [2]) K. O. Schmitt, diese Ztschrft. **70**, 232 (1927).

waren die Konzentrationsunterschiede völlig ausgeglichen, so wurde das Gewicht der Lösung bestimmt und mit ihr die zum Unterteilen benutzte Mikrowägebürette sofort gefüllt.

Die 0,01 n-Salzsäure war auf ein mit „Kahlbaum, zur Analyse mit Garantieschein" bezeichnetes Boraxpräparat eingestellt. Dies war vor dem Gebrauch in zerkleinertem Zustand über zerfließendem Natriumbromid bis zum konstanten Gewicht getrocknet worden. Das Präparat entsprach den bekannten Reinheitsprüfungen der Borax-Urtitersubstanz vollkommen[1]). Die Titerstellung geschah nach folgender Vorschrift[2]): Eine Lösung von ungefähr 10 *mg* gewogenem, krystallisierten Borax in etwa 1 *ccm* doppelt destilliertem Wasser wird in einem Titrationsgefäß von 1,4 *cm* innerem Durchmesser mit 0,050 *ccm* 0,02%iger Methylrotlösung versehen. Man titriert diese Probe mit der einzustellenden 0,01 n-Salzsäure unter lebhaftem Durchrühren mit einem kohlendioxydfreien Luftstrom so lange, bis die Probe, axial betrachtet, die Farbe der Vergleichslösung mindestens 5 Minuten lang behält. Die Vergleichslösung ist mit der bei der Titration der Carbonate benutzten identisch. Bei der Berechnung der Normalität muß man vom Maßlösungsverbrauch für jeden *ccm* des Titrationsendvolumens eine Menge von 0,0006 *g* in Abzug bringen. Die Einstellung muß so oft wiederholt werden, daß der mittlere Fehler des Mittelwertes relativ geringer wird als etwa 0,04%. Die in solcher Weise bestimmte Normalität der gebrauchten Salzsäure betrug $0{,}009567 \pm 0{,}0000017$.

Die Vergleichslösung war durch Lösen von 2,625 *g* krystallisierter Citronensäure („Kahlbaum, für analytische Zwecke") und von 4,453 *g* Natriumphosphat nach Sørensen (ebenfalls von C. A. F. Kahlbaum hergestellt) in 500 *ccm* Wasser bereitet worden. Zur Konservierung der Lösung gegen Mikroorganismen wurde ein winziges Kryställchen Thymol zugesetzt[3]).

Die weitere Kontrolle des beschriebenen Titrationsverfahrens geschah mit Hilfe von Kaliumbicarbonat. Man findet nämlich in der Literatur über seine Reindarstellung einfache und dabei verläßliche Vorschriften, da man es als Urtitersubstanz sogar schon mehrfach empfohlen hat[4]). Man kann weiter seine formelgemäße Zusammensetzung leicht in der Weise untersuchen, daß man es durch Erhitzen auf 200—210° C in Kaliumcarbonat überführt. Das Abwägen dieses Reaktionsproduktes ist allerdings eine heikle Sache, da es äußerst hygroskopisch ist. Wie aus den mitgeteilten Versuchsdaten hervorgeht, nimmt es sogar, über Phosphorpentoxyd einige Stunden lang aufbewahrt, wägbare Mengen vom Wasser auf!

Von den bekannten Verfahren scheint zur Gewinnung eines formelgerechten Präparates jenes am einfachsten zu sein, bei welchem das in

[1]) Vergl. z. B. I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II, S. 93 (1928). — [2]) Siehe J. Mika, a. a. O. — [3]) I. M. Kolthoff, Säure-Basen-Indikatoren, 4. Aufl., S. 255 (1932). — [4]) C. v. Than, Math. u. naturwiss. Berichte aus Ungarn **6**, 127 (1899); vergl. diese Ztschrft. **54**, 603 (1915). M. Matolcsy, Acidimetrie mit Kaliumhydrocarbonat, Dissertation, Budapest 1893; vergl. diese Ztschrft **54**, 603 (1915). G. Incze, diese Ztschrft. **54**, 585 (1915). L. W. Winkler, Ztschrft. f. angew. Chem. **28**, I, 264 (1915); vergl. diese Ztschrft. **54**, 603 (1915). K. O. Schmitt, diese Ztschrft. **70**, 321 (1927).

ausgezeichneter Reinheit beziehbare, grobkrystallinische Kaliumbicarbonat fein zerrieben in einer Kohlendioxydatmosphäre über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet wird. Es sei aber bemerkt, daß ein in solcher Weise hergestelltes Präparat durchschnittlich einen um 0,04% zu niedrigen Wirkungsgehalt besitzt[1]). Die in nachstehender Tabelle zusammengefaßten Titrationsergebnisse scheinen dies ebenfalls zu bestätigen. Dagegen kann man aus den durchgeführten Erhitzungsversuchen folgern, daß das titrierte Präparat eine formelgemäße Zusammensetzung besaß. Es bleibt eine offene Frage, ob die etwas zu niedrigen Titrationsergebnisse durch einen Mangel der Bestimmungsmethode oder durch den zu niedrigen alkalimetrischen Wirkungsgehalt des benutzten Kaliumbicarbonatpräparates entstanden sind. Das ist aber ohne Wichtigkeit, da auch im ungünstigen Fall die erwünschte Analysengenauigkeit von 0,1% gesichert ist.

Es sei noch bemerkt, daß, um den Einfluß von Einwägefehlern auf die Resultate der Kaliumbicarbonattitrationen möglichst auszuschließen, das Präparat in gleicher Weise, wie es bei den Bestimmungen vom Natriumcarbonat geschah, auch bei den in nachstehender Tabelle zusammengefaßten Versuchen indirekt eingewogen wurde.

| Kaliumbicarbonat | | Titrierte Lösungsmenge | Verbrauch an 0,009567 n-Salzsäure | | Titrierte Kaliumbicarbonat-Menge | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| eingewogen | gelöst zu | | gefunden | korrigiert | gefunden | berechnet | Differenz |
| *g* | *g* | *g* | *g* | *g* | *mg* | *mg* | % |
| 2,3197 | 356,42 | 0,9467 | 6,435 | 6,428 | 6,154 | 6,161 | — 0,11 |
| | | 1,1592 | 7,882 | 7,873 | 7,537 | 7,545 | — 0,11 |
| | | 0,7993 | 5,437 | 5,431 | 5,200 | 5,202 | — 0,04 |
| | | 1,2691 | 8,636 | 8,626 | 8,258 | 8,260 | — 0,02 |
| 2,3005 | 366,23 | 1,1560 | 7,586 | 7,577 | 7,254 | 7,261 | — 0,10 |
| | | 0,9126 | 5,986 | 5,979 | 5,724 | 5,732 | — 0,14 |
| | | 0,9972 | 6,549 | 6,542 | 6,263 | 6,264 | — 0,02 |
| | | 0,7989 | 5,242 | 5,236 | 5,013 | 5,018 | — 0,10 |
| | | | | | Durchschnittlich: | | — 0,08 |

Zum Herstellen des bei den obigen Versuchen benutzten Kaliumbicarbonates kam ein solches, mit „Kahlbaum, zur Analyse mit Garantieschein" bezeichnetes Präparat zur Verwendung, mit einem Glührückstand von 68,6% und einem Gehalt an Bicarbonat von 99,51% laut Angaben des Garantiescheines. Die grobkrystallinische Substanz wurde fein zerrieben in einem Porzellanschälchen flach ausgebreitet und nach genauer Gewichtsbestimmung in einen mit konz. Schwefelsäure versehenen Vakuumexsiccator gelegt. Die

[1]) L. W. Winkler, a. a. O.

Tubulierung des letzteren war mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch eine Bohrung reichte ein Glasrohr bis zum Exsiccatorboden, um die Luft des Gefäßes mit Kohlendioxyd verdrängen zu können. Das Gas wurde aus Marmor mit chemisch reiner Salzsäure entwickelt, mit Wasser und mit konz. Schwefelsäure gewaschen. Nach viertelstündigem Durchleiten wurde die zweite Bohrung des Stopfens mit einem Glasstab verstopft. Der Deckel des Exsiccators war mit drei Schraubklemmen dagegen gesichert, daß er nicht etwa durch den inneren Überdruck in die Höhe gehoben werde. Beim Trocknen, bezw. Sättigen mit Kohlensäure konnte man die folgenden Gewichtsänderungen beobachten:

| | *g* | Gewichtsändernng % |
|---|---|---|
| Ursprünglich eingewogen | 33,1400 | — |
| 21 Stunden lang getrocknet und gesättigt | 33,1131 | —0,081 |
| Die zusammengeklebten Krystalle neuerdings zerrieben | 32,9750 | — |
| 24 Stunden lang getrocknet und gesättigt | 32,9734 | —0,005 |
| 22 Stunden lang getrocknet und gesättigt | 32,9730 | —0,001 |
| Gründlich durchgerührt | 32,9701 | — |
| Nach 5 stündigem Stehen an der Zimmerluft | 32,9691 | —0,003 |
| Nach weiterem 7 stündigem Stehen | 32,9683 | —0,002 |
| 20 Stunden lang getrocknet und gesättigt | 32,9683 | —0,000 |
| Gründlich durchgerührt | 32,9634 | — |
| 23 Stunden lang getrocknet und gesättigt | 32,9630 | —0,001 |
| Nach 2 tägigem Stehen an der Zimmerluft | 32,9634 | +0,001 |
| | Zusammen: | —0,092 |

Beim Stehen an der Zimmerluft schützte eine Glasglocke mit durch Watte locker verstopfter Tubulierung das Präparat vor Staub. Zur Aufbewahrung wurde ein Wägegläschen mit gut eingeschliffenem Deckel benutzt.

Um die formelgemäße Zusammensetzung zu kontrollieren, wurden in einen geglühten, über Phosphorpentoxyd abgekühlten, in einem gut schließenden Wägegläschen gewogenen Porzellantiegel etwa 10 *g* Präparat eingewogen und in einem elektrischen Trockenschrank bei 200—210° C erhitzt. Nachher wurde der Tiegel etwa eine Viertelstunde lang in einem mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsiccator abgekühlt, rasch in das Wägegläschen gesetzt und sofort gewogen. Natürlich wurde die Gewichtskonstanz durch neuerliches Erhitzen festgestellt. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle S. 278 zusammengefaßt

Es ist zweifellos, daß man bei Versuch I 9,1363 *g* als konstantes Gewicht des Glührückstandes betrachten muß. Berücksichtigt man dies, so ergibt sich, daß, übereinstimmend mit dem mit Hilfe der rationellen Atomgewichte berechneten, theoretischen Resultat, der Glührückstand 69,03% beträgt. Das Resultat wird nicht geändert, wenn man auf Grund der zwei letzten Wägungen des Versuches I annimmt, daß das Kaliumcarbonat durchschnittlich 0,0004 *g* Wasser aufnimmt, während der Tiegel vom Exsiccator in das Wägegläschen gesetzt wird. Bei Versuch II scheint 7,3596 das konstante Gewicht des Reaktionsproduktes zu sein. Hiermit berechnet sich der

| | g | Gewichtsänderung g |
|---|---|---|
| I. Versuch. | | |
| Eingewogen | 13,2356 | — |
| 5 Stunden lang erhitzt | 9,1363 | — 4,0993 |
| $1^1/_2$ Stunden lang weiter erhitzt | 9,1380 | + 0,0017 |
| 17 Stunden lang im gutschließenden Exsiccator über $H_2SO_4$ gestanden | 9,1415 | + 0,0035 |
| 3 Stunden lang neuerdings erhitzt | 9,1367 | — 0,0048 |
| 2 Stunden lang weiter erhitzt | 9,1363 | — 0,0004 |
| 42 Stunden lang über $P_2O_5$ gestanden | 9,1388 | + 0,0025 |
| In den Exsiccator zurückgelegt und sofort wieder in das Wägegläschen gesetzt und gleich gewogen | 9,1395 | + 0,0007 |
| Wie vorher | 9,1406 | + 0,0011 |
| II. Versuch. | | |
| Eingewogen | 10,6597 | — |
| 3 Stunden lang erhitzt | 7,3624 | — 3,2973 |
| $3^3/_4$ Stunden lang weiter erhitzt | 7,3580 | — 0,0044 |
| 40 Stunden lang über $P_2O_5$ gestanden | 7,3605 | + 0,0025 |
| 3 Stunden lang wieder erhitzt | 7,3594 | — 0,0011 |
| $4^3/_4$ Stunden lang weiter erhitzt | 7,3596 | + 0,0002 |

Glührückstand zu 69,04%, berücksichtigt man aber die Korrektion von — 0,0004 *g*, so erhält man das theoretische Resultat. Würde man die Berechnung mit dem beobachteten kleinsten Substanzgewicht von 7,3580 *g* durchführen, so erhielte man den Sollwert nur, wenn man die Korrektion vernachlässigt. Im entgegengesetzten Fall ist das Resultat 0,01% zu niedrig. Es ist aber eine bekannte Tatsache, daß man bei der Überführung des Kaliumbicarbonates im Carbonat oft vorübergehend eine größte Verminderung des Gewichtes beobachten kann, die bei erneutem Erhitzen auf dieselbe oder sogar auf noch höhere Temperatur niemals wieder erreicht wird[1]). Es sei schließlich noch bemerkt, daß der erste Erhitzungsversuch vor, der zweite nach den Titrationsversuchen durchgeführt wurde, und darum gefolgert werden kann, daß das titrierte Kaliumbicarbonat eine praktisch formelgemäße Zusammensetzung hatte.

## Zusammenfassung:

Es wurde eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe man Mengen von 1—4 *mg* Alkalicarbonat, bezw. von 3—7 *mg* Alkalibicarbonat bei einem maximalen Analysenfehler von ± 0,1% bestimmen kann. Dabei wird die störende Kohlensäure durch einen Luftstrom aus der Lösung entfernt.

[1]) Siehe K. O. Schmitt, diese Ztschrft. **70**, 321 (1927); I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II, S. 92 (1928).

# Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

## I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

**H. Brückner.**

**Apparate.** Theoretische Untersuchungen über den Grad der Wirkung von Laboratoriumskühlern haben kürzlich J. Friedrichs und H. v. Kruska[1]) durchgeführt.

Der Wirkungsgrad eines Kühlers ist durch die Größe der Kühlfläche und die Wärmedurchgangszahl definiert. Den Wärmedurchgang einer kondensierenden Flüssigkeit durch eine feste Wand auf eine Flüssigkeit von veränderlicher Temperatur kann man durch die Gleichung:

$$Q = k.F.Z.\frac{t''_2 - t'_2}{\frac{t_1 - t'_2}{t_1 - t''_2}}$$

darstellen.

Darin bedeuten:

Q die in der Zeit Z übertragene Wärmemenge,
F die Größe der Wand,
$t_1$ die Temperatur der kondensierenden Flüssigkeit.
$t'_2$, bezw. $t''_2$ die Endtemperatur der Flüssigkeit von veränderlicher Temperatur,
und k die Wärmedurchgangszahl.

Unter Zugrundelegung dieser Gleichung wurden die in den Laboratorien allgemein verwendeten Kühlersorten systematisch untersucht; dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Eine hervorragende Stellung unter den Kühlern nimmt der West-Kühler[2]) ein, der bei der kleinsten Oberfläche den größten Kühleffekt erreicht. Ein Nachteil desselben ist jedoch, daß er in größeren Dimensionen nicht ausführbar ist, da bei größerer Länge die natürliche Krümmung der Glasrohre einen größeren Abstand zwischen Kühlrohr und Mantel bedingt. Damit entfällt wiederum seine wertvollste Eigenschaft, die große Wassergeschwindigkeit, die den hohen Wärmedurchgangskoeffizienten von $k_{500} = 0{,}85$ bewirkt[3]).

Als Destillationskühler ist der West-Kühler schon bei einer Mantellänge von 60 *cm* sehr wirksam, ebenfalls bei dieser Länge auch als Rückflußkühler noch geeignet, wenn nicht die Bauhöhe der Apparatur seine Verwendung ausschließt.

Der Dimroth-Kühler ($k_{500} = 0{,}75$) gestattet unter allen Kühlern am leichtesten eine Vergrößerung der Kühlfläche, ohne daß der Kühler als solcher unhandlich wird. Es gelingt sogar, durch Ineinanderlegen zweier Spiralen eine sehr große Kühlfläche in einem kurzen Mantel unterzubringen.

---

[1]) Chem. Fabrik **7**, 284 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 450 (1931). — [3]) Koeffizient für den Wärmedurchgang bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 500 *ccm*/min.

Die letztere Ausführungsform stellt einen sehr zweckmäßigen Kühler, vor allem für Extraktionsapparate dar. Nachteilig für diese Bauart ist in einzelnen Fällen bei seiner Verwendung zur Destillation, daß sich infolge des großen Kühlraumes kleine Fraktionen wieder vermischen. Es wird daher vorgeschlagen, den einfachen Dimroth-Kühler ebenfalls zu normen.

Der Schrauben-Kühler[1]) ($k_{500} = 0{,}62$) behauptet auch bei dieser Untersuchung seine universelle Stellung als wirksamer Rückfluß- und Destillationskühler, während der Allihn-Kühler[2]) ($k_{500} = 0{,}56$) nur als Rückflußkühler brauchbar ist.

Bei dem Zellen-Kühler nach F. Mach[3]) ($k_{500} = 0{,}55$) ist die Verbesserung gegenüber dem normalen Liebig-Kühler vor allem auf die Verengung des Kühlmantels zurückzuführen.

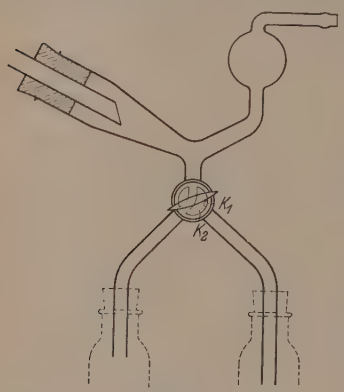


Abb. 30.

Der genormte Liebig-Kühler ($k_{500} = 0{,}47$) kann sowohl als Rückflußkühler als auch als Destillierkühler benutzt werden.

Der Schlangen-Kühler ist zwar als Destillationskühler sehr zweckmäßig, nicht dagegen als Rückflußkühler, da bereits bei einer mittleren Verdampfungsgeschwindigkeit Rücklaufstauung auftreten kann.

Für die fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck hat A. Hanak[4]) eine Vorlage folgender Art vorgeschlagen (Abb 30). Das den Kühler verlassende Kondensat tropft in ein erweitertes Rohr, das gleichzeitig zur Luftpumpe und zur eigentlichen Vorlage führt. Die letztere enthält einen Karlsruher Hahn aus massivem Glas, der durch entsprechende Einstellung abwechselnd Verbindung mit einer der beiden Vorlagen schafft. Das Wesentlichste an dem Gerät sind zwei an dem Hahn angebrachte kleine Kanäle $K_1$ und $K_2$, die so angeordnet sind, daß sie automatisch mit der Umschaltung auf das andere Gefäß das Einströmen von Luft in die Vorlage ermöglichen.

Eine Apparatur zur Herstellung von doppelt destilliertem Wasser, die F. Rappaport[5]) beschrieben hat, ist in Abb. 31 (S. 281) wiedergegeben. Mit ihrer Hilfe gelingt es, destilliertes Wasser mit einer spezifischen Leitfähigkeit von $\varkappa = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ zu erhalten. Das Gerät besteht aus zwei mittels einer Schliffverbindung ineinander passenden Destillationsgefäßen a und b, von denen a direkt, b durch den in a entwickelten Wasserdampf indirekt erhitzt wird. Der Kolben a ist ferner

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **61**, 412 (1922). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **25**, 36 (1886); **43**, 563 (1904). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **65**, 456 (1924/25). — [4]) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) **136**, 202 (1933). — [5]) Mikrochemie **15**, 302 (1934).

mit einer Niveauvorrichtung N verbunden, durch die auch beim Öffnen des Quetschhahns ein Ersatz des verdampften Wassers stattfindet. Der in a gebildete Wasserdampf dringt durch r in b ein und gelangt daraufhin über 1 und 2 in den Kugelkühler K. Infolge der Kondensation im Kühler läuft ein Teil — einfach destilliertes Wasser — bei 3 nach 4 ab. Ein anderer Teil des Kondensats rinnt von 2 über 1 nach b zurück, wobei der untere Teil von b bis zur Höhe des Abflußrohres u konstant mit Wasser gefüllt bleibt und dieses erneut destilliert wird. Das Abflußrohr u ermöglicht somit gleichzeitig die Einhaltung eines gleichmäßigen Druckes und ein regelmäßiges Sieden. Der doppelte Kugelkühler K ist auf b direkt aufgeschmolzen. Das handliche Gerät kann an jedem Stativ befestigt werden. Die tägliche Leistung des Geräts beträgt etwa 6—8 *l* doppelt destilliertes Wasser.

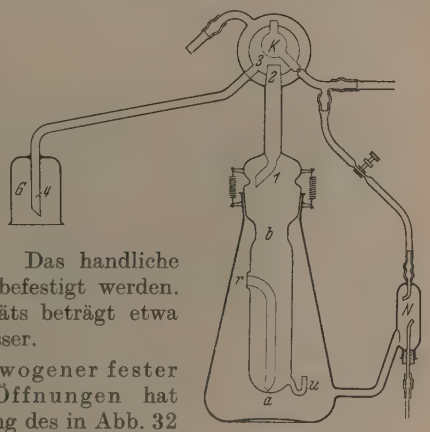


Abb. 31.

Für das Einfüllen abgewogener fester Substanzen durch enge Öffnungen hat J. Greenspan[1]) die Anwendung des in Abb. 32 abgebildeten Hilfsgerätes empfohlen. Dieses besteht aus einem Stempel mit verbreitertem Fußstück, auf dessen konischem Teil ein nach oben erweiterter Ring fest aufsitzt. Die abgewogene Substanz wird in diesen Ring eingefüllt, das Gerät in die Öffnung der Flasche eingeführt und der Stempel nach unten durchgedrückt, worauf die feste Substanz hinabfällt und ihre letzten Reste durch Abspritzen mit einem geeigneten Lösungsmittel weggespült werden können.

Abb. 32.

Die Bauart einer horizontal angeordneten, mit einer Vorratsflasche verbundenen Mikrobürette, die aus einer Thermometercapillare von etwa 1 *mm* Durchmesser besteht, hat E. J. Conway[2]) beschrieben. Da etwa 128 Teilstriche dieser Bürette einem Inhalt von nur 0,1 *ccm* entsprechen, ist die Ablesungsgenauigkeit sehr groß.

Über eine Mikrobürette zur Bestimmung von Stoffmengen bis herab zu 0,2 $\gamma$ hat W. Düsing[3]) kürzlich berichtet. Nach einer Besprechung verschiedener, bisher gebräuchlicher Ausführungsformen[4]) wurde eine Bürette folgender Art entwickelt, bei der gegenüber den bisherigen Geräten das nutzbare Bürettenvolumen bei gleichbleibender Empfindlichkeit wesentlich erhöht wurde. Diese Bürette

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 2053 (1934). — [2]) Biochem. Journ. **28**, 283 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1336 (1934). — [3]) Chem. Fabrik **7**, 313 (1934). — [4]) Diese Ztschrft. **75**, 209 (1928); **82**, 206 (1930); **85**, 1 (1931); **91**, 172 (1933).

ist nach Art einer Spritze[1]) gebaut, wobei ein durch eine Mikrometerschraube bewegter Stahlstempel in einem KPG-Rohr von Schott u. Gen. von 1,60 oder 1,13 *mm* lichter Weite, entsprechend einem Inhalt von 2, bezw. 1 *cmm*/*mm* Rohrlänge läuft. Auf das offene Ende dieses KPG-Rohres ist eine äußerst fein ausgezogene Hartglasspitze mittels eines starkwandigen Gummischlauches abnehmbar aufgesetzt. Diese abnehmbare Spitze erlaubt ein schnelles und bequemes Öffnen der Bürette. Zunächst wird etwas Quecksilber, dann die Maßflüssigkeit eingefüllt. Die mit einer Trommelablesung versehene Mikrometerschraube erlaubt noch einen Vorschub von 0,005 *mm*, d. h. man kann noch 0,01, bezw. 0,005 *cmm* ablesen. Das nutzbare Volumen der größeren Ausführungsform mit einer gewählten Länge der Skala der Mikrometerschraube von 50 *mm* beträgt somit 100, das der kleinen 50 *cmm*.

Damit derartig winzige Flüssigkeitsmengen, wie sie mit dieser neuen Bürette abgelesen werden können, nicht von der Ausflußspitze abfallen, wird zweckmäßig zu Beginn der Titration die Spitze in die zu titrierende Flüssigkeit getaucht und auch während der Titration darin belassen. Dies hat ferner noch den Vorteil, daß die geringste ausfließende Menge der Maßlösung sofort mit der Titrationslösung reagiert. Da die Ausflußspitze wegen ihrer geringen lichten Weite in der kurzen Titrationszeit keine merkliche Diffusion zuläßt, treten Fehler infolge vorzeitiger Diffusion der Maßflüssigkeit nicht auf. Die Titration wird auf Quarzglasplättchen durchgeführt, wobei für Säure-Lauge-Titrationen als Indikator mit wäßrig-alkoholischer Methylrotlösung getränkte Papierfilterscheibchen von 2 *mm* Durchmesser verwendet werden.

In der Originalarbeit angeführte Beleganalysen zeigen bei Säure-Lauge-Titrationen Fehler von maximal nur $\pm 1\%$ bei einem Gesamtverbrauch von 0,5—1 *cmm* 0,1 n-Maßflüssigkeit.

Die allgemeine Anwendbarkeit der neuen Bürette wird ferner durch die Anführung einiger Titrationen aus der Manganometrie belegt, wobei ebenfalls der Fehler bei einem Verbrauch von 10 *cmm* 0,1 n-Oxalsäurelösung $\pm 4\%$ nicht überschritt. Schließlich werden noch Beleganalysen für jodometrische und Fällungstitrationen angeführt. Diese Methode der Mikrotitration ist somit wohl imstande, gewisse Lücken im Bestande der experimentellen Laboratoriumshilfsmittel auszufüllen.

Ein neues Modell eines elektrischen Verbrennungsofens haben G. B. Crippa und M. Gallotti[2]) beschrieben. Dieser enthält 11 U-förmige elektrische Heizelemente, deren Abstände 50, 50, 50, 80, 50, 50, 50, 80, 80, 140 und 140 *mm* betragen. Als Heizquellen dienen Chromnickeldraht-Wicklungen, die nach außen gut mit Asbest isoliert sind. Innerhalb dieser Heizelemente befindet sich ein wagerecht durchschnittenes cylindisches Rohr, auf dem wiederum das Verbrennungsrohr ruht. Der Vorteil des Gerätes soll darin bestehen, daß die Heizelemente einzeln regulierbar sind. **H. Brückner.**

[1]) Vergl. hierzu diese Ztschrft. **94**, 240 (1933). — [2]) Annali Chim. Appl. **24**, 82 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 289 (1934).

**Die polarimetrische Analyse** haben E. Kahane und J. Rabaté[1]) auf ein Gemisch von drei Sterinen als ein ternäres System angewendet. Wenn die Dispersionen der Einzelstoffe durch eingliedrige Drudesche Formeln der Art

$$[\alpha_1] = A_1/(\lambda^2 - \lambda_1^2),\ [\alpha_2] = A_2/(\lambda^2 - \lambda_2^2),\ [\alpha_3] = A_3/(\lambda^2 - \lambda_3^2)$$

dargestellt werden können, lassen sich aus dem Gemisch der drei Substanzen bei drei Wellenlängen ($\lambda$, $\lambda'$, $\lambda''$) die Mengen der einzelnen Stoffe errechnen. Dies ist stets dann möglich, wenn

$$\lambda \neq \lambda',\ \lambda' \neq \lambda'',\ \lambda'' \neq \lambda;\ \lambda_1 \neq \lambda_2,\ \lambda_2 \neq \lambda_3,\ \lambda_3 \neq \lambda_1 \text{ ist.}$$

Ein Gemisch von Rohrzucker, Glucose und Amygdalosid ließ sich auf diesem Weg nicht analysieren, da sich das Dispersionsverhalten dieser drei Stoffe zu sehr ähnelt, ferner stimmten bei Cholesterin-Ergosterin-Zymosterin-Gemischen die gefundenen Werte kaum größenordnungsmäßig mit den berechneten überein. Weitere Beispiele sind in der Originalarbeit aufgeführt. H. Brückner.

**Die spezifische Wärme Cp und die molare Entropie $(dS/dT)_p$ verschiedener flüssiger Kohlenstoffverbindungen** haben N. de Kolossowsky und W. W. Udowenko[2]) bei 29°C bestimmt. Dabei wurden folgende Werte gefunden.

| Flüssigkeit | $C_p$ | $\left(\frac{dS}{dT}\right)_p$ | Flüssigkeit | $C_p$ | $\left(\frac{dS}{dT}\right)_p$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Äthylbenzol . . . . . | 42,73 | 0,1411 | Dimethylanilin . . | 51,29 | 0,1696 |
| Isopropylbenzol . . . | 47,54 | 0,1574 | Diäthylanilin . . . | 65,58 | 0,2171 |
| Monobrombenzol . . | 34,77 | 0,1149 | o-Toluidin . . . . . | 50,09 | 0,1656 |
| Benzoylaldehyd . . . | 40,93 | 0,1354 | m-Toluidin . . . . | 51,84 | 0,1712 |
| m-Nitrotoluol . . . . | 48,33 | 0,1598 | Chinolin . . . . . | 46,13 | 0,1525 |

Die molekulare Entropie dieser Kohlenstoffverbindungen steigt somit parallel mit deren Komplexität an und ist nahezu proportional der Atomzahl N im Molekül. Angenähert gilt $1/N.\ (dS/dT)p = 0{,}0093 \pm 0{,}0008$. H. Brückner.

**Eine kritische Besprechung über die Bedeutung der richtigen Durchführung chemischer Analysen** hat G. E. F. Lundell[3]) gegeben. Der Verfasser hat vor allem auf die Bedeutung von Fremd-Ionen bei der quantitativen Fällung einzelner Ionen sowie auf die Fehlschlüsse bei einer unsachgemäßen Probenahme hingewiesen. H. Brückner.

**Die Methode der sich bewegenden Grenze** haben G. S. Hartley und J. L. Moilliet[4]) zur Bestimmung der Überführungszahlen herangezogen. Die Verfasser geben zunächst genaue Kennzeichnungen der Ausdrücke Überführungszahl, Ionenbeweglichkeit und Äquivalent-

[1]) Bull. de la soc. de chim. biol. **14**, 808 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3274 (1932). — [2]) Compt. rend. **198**, 1394 (1934). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 221 (1933). — [4]) Proc. Roy. Soc. of London A **140**, 141 (1933); durch. Chem. Zentrbl. **104**, I, 3973 (1933).

leitfähigkeit eines Radikals, die vom Aggregationsgrad und dem Dissoziationszustand des Elektrolyten unabhängig sind. Daraus werden die Gleichungen, denen die Konzentrationsverschiebungen in leitenden Flüssigkeiten zugrunde liegen, abgeleitet. Ferner werden die theoretischen Möglichkeiten besprochen, wenn sich die Grenzschicht zwischen zwei reinen Elektrolytlösungen verschiebt, die ein Radikal gemeinsam haben und wenn das eine nicht gemeinsame Radikal beweglicher ist als das andere. H. Brückner.

**Theoretische Formeln für Extraktionsvorgänge und ihren Gültigkeitsbereich** hat C. W. Griffin[1]) abgeleitet. Es kann auf die Originalarbeit verwiesen werden. H. Brückner.

**Theoretische Erörterungen über die Art der Bildung des Mittelwertes aus mehreren Einzelbestimmungen** haben H. Niklas und M. Miller[2]) veröffentlicht. Während z. B. bei geodätischen Messungen die Anwendung der Gaußschen Fehlertheorie zur Bildung eines exakten Mittelwertes führt, ist dies z. B. bei biologischen Bodenuntersuchungen nur in beschränktem Maß möglich, da im letzteren Fall Fehlerquellen vorliegen können, die sich zum größten Teil überhaupt nicht ermitteln lassen. In derartigen Fällen wird neben der Errechnung des arithmetischen Mittels die Bildung eines zentralen Wertes oder Medianwertes vorgeschlagen. Dies ist der Wert, der eine ansteigend geordnete Zahlenreihe in zwei der Anzahl nach gleiche Hälften teilt. Bei einer ungeraden Zahl n von Einzelwerten erhält der Medianwert die Nummer $\frac{n+1}{2}$, bei geradem n ist er gleich dem arithmetischen Mittel der beiden in der Mitte gelegenen Werte. Da dieser Wert weiterhin gewisse Nachteile aufweist, wird zweckmäßig eine Kombination zwischen dem allgemeinen arithmetischen Mittel, dem arithmetischen Mittelwert der symmetrischen Zwischenglieder und dem Medianwert vorgenommen. Das kann auf folgendem Weg erfolgen:

Sind $a_1, a_2, a_3 \ldots . a_n$ die beobachteten Zahlen und ist $a_1 < a_2 < a_3 \ldots . a_n$, so erhält man folgende Mittel m:

$$n = 2 \quad m = \frac{a_1 + a_2}{2}$$

$$n = 3 \quad m = \frac{a_1 + 4a_2 + a_3}{6}$$

$$n = 4 \quad m = \frac{a_1 + 3a_2 + 3a_3 + a_4}{8}$$

$$n = 5 \quad m = \frac{3a_1 + 8a_2 + 23a_3 + 8a_4 + 3a_5}{45}$$

$$n = 6 \quad m = \frac{2a_1 + 5a_2 + 11a_3 + 11a_4 + 5a_5 + 2a_6}{36}$$

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 40 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **33**, 242 (1934).

Das Anwendungsgebiet der Bildung dieses Mittelwertes umfaßt neben Feld- und Vegetationsversuchen besonders die biologischen Bodenuntersuchungen, da gerade die Methoden zur Ermittlung der Keimzahlen von Böden häufig Ergebnisse liefern, die sich so stark unterscheiden, daß das gewöhnliche arithmetische Mittel einen geradezu unwahrscheinlichen Wert darstellt. H. Brückner.

**Schmelzpunkt.** Beziehungen zwischen der Konstitution und der Größe der molaren Schmelzpunktserniedrigung organischer Verbindungen bei Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen hat J. Pirsch[1]) aufgefunden.

Bei den bicyclisch aufgebauten hydroaromatischen Verbindungen, deren 1,4-Ringatome mit ihren cis-Valenzen durch eine $> C(CH_3)_2$-Brücke verbunden sind, stehen die molaren Schmelzpunktsdepressionen mit großer Genauigkeit in linearer Beziehung zu den Molekulargewichten der betreffenden Verbindungen, wie die nachfolgende Tabelle zeigt:

| Lösungsmittel | Mol.-Gew. M | Mol.-Depression E | E/M |
|---|---|---|---|
| Bornylamin . . . . . | 153,2 | 40,6 | 0,265 |
| Bornylchlorid . . . . . | 172,6 | 45,4 | 0,263 |
| Campher . . . . . | 152,1 | 40,0 | 0,263 |
| Pinen-Dibromid . . . . . | 296,0 | 80,9 | 0,273 |

In diesen Rahmen fügt sich ferner Borneol mit seinem Molekulargewicht M = 154,1 und einer molaren Schmelzpunktsernidrigung E = 35,8 (E/M = 0,232) noch ziemlich gut ein.

Ferner wurden ähnliche Gesetzmäßigkeiten für verschiedene Dipenten-Derivate festgestellt, wie die nachstehende Zusammenstellung ergibt:

| Lösungsmittel | Mol.-Gew. M | Mol.-Depression E | E/M |
|---|---|---|---|
| Dipenten-bishydrochlorid . . | 209,0 | 9,0 | 0,0431 |
| Dipenten-bishydrobromid . . | 298,0 | 12,8 | 0,0429 |
| Dipenten-tetrabromid . . . . | 456,0 | 19,7 | 0,0432 |

Es zeigt sich somit ferner, daß durch die Aufspaltung der $> C(CH_3)_2$-Brücke des Camphan-Kohlenstoffgerüstes die molare Schmelzpunktserniedrigung um das 6fache ihres Wertes sinkt.

Zum Festhalten von Schmelzpunktsröhrchen hat H. L. Lochte[2]) folgenden Kunstgriff vorgeschlagen. Mittels zweier Draht-

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 1839 (1932); vergl. ferner diese Ztschrft. **92**, 193, 196 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 200 (1930).

schlingen befestigt man am unteren Ende eines Thermometers ein längeres Stück Glasstab von 3—5 *mm* Durchmesser, worauf das Schmelzpunktsröhrchen in dem zwischen Thermometer und Glasstab gebildeten Spalt infolge von Adhäsion außerordentlich fest haftet. H. Brückner.

**Über Molekulargewichtsbestimmungen von synthetischen hochpolymeren Stoffen mittels der Ultrazentrifugen** haben R. Signer und H. Gross[1]) berichtet. Diese Methode besitzt gegenüber anderen den Vorteil, daß vor allem bei fadenmolekularer Dispersion sich Molekulargewichte von der Größenordnung 500 bis zu mehreren Millionen gleich sicher bestimmen lassen, daß selbst sehr verdünnte Lösungen untersucht werden können und daß die Zentrifuge anzeigt, ob und in welchem Maß eine Substanz in polydispersem Zustand vorliegt. Einzelheiten über die Versuchsdurchführung, ihre theoretischen Grundlagen und praktischen Versuchsergebnisse sind in der Originalarbeit einzusehen.

H. Brückner.

**Kolloidfragen.** Einen zusammenfassenden Bericht über die Ultrazentrifuge und ihre Verwendungsgebiete hat kürzlich The Svedberg[2]) gegeben.

Die Hauptkennzeichen der Ultrazentrifuge gegenüber den gewöhnlichen Zentrifugen sind folgende: Konvektionsfreiheit, Anordnungen für die genaue Messung der Sedimentation während der Rotation sowie Zentrifugalfelder von hoher Intensität und Homogenität. Aus den zahlreichen im Institut des Verfassers gebauten Versuchsmodellen sind schließlich zwei Standardtypen von Ultrazentrifugen hervorgegangen. Das erstere Gerät umfaßt das Zentrifugalbeschleunigungsgebiet vom 500fachen bis 15000fachen der Erdschwere, der zweite Typ liefert Zentrifugalfelder vom 15000fachen bis 900000fachen der Schwerkraft.

Mittels derartiger Ultrazentrifugen können prinzipiell zweierlei Messungen durchgeführt werden, Bestimmungen des Molekulargewichts und Bestimmungen der Sedimentationsgeschwindigkeit. Ferner läßt sich in gewissen Fällen aus den Zentrifugierversuchen die Diffusionskonstante bestimmen, in der Regel sind jedoch die so erhaltenen Werte noch unsicher.

Durch die Auswertung der Messungen des Sedimentationsgleichgewichts und der Sedimentationsgeschwindigkeit erhält man ein Maß für die Abweichung der Moleküle von der sphärischen Form, Sedimentationsmessungen in der Ultrazentrifuge können ferner für die Bestimmung der Häufigkeitsverteilung der Teilchengröße in hochdispersen Kolloiden dienen. Dies gilt für annähernd sphärische Teilchen unter der Voraussetzung, daß die Sedimentation so rasch verläuft, daß die Diffusion vernachlässigt werden kann.

Weitere Einzelheiten über die Anwendungen der Ultrazentrifugen sind in der Originalarbeit einzusehen. H. Brückner.

---

[1]) Helv. Chimica Acta **17**, 335 (1934). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, A 117 (1934).

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von
K. Schröder. H. Brückner.

**Bestimmung des Kohlenstoffs mit besonderer Berücksichtigung der Produkte der Eisenhüttenindustrie[1]).**

Als verbessertes colorimetrisches Kohlenstoffbestimmungsverfahren wird von H. L. Campbell[2]) die folgende Arbeitsweise mitgeteilt. Man wägt 0,200 *g* des zu untersuchenden Stahles ein und gibt sie in ein Reagensglas von 1,5 *cm* Durchmesser und 15 *cm* Länge. Eine gleiche Menge eines Normalstahles von annähernd gleichem Kohlenstoffgehalt wird ebenfalls in ein solches Reagensglas gegeben. Die Gläser werden in ein zunächst noch kaltes Wasserbad eingesetzt. Hierauf gibt man die aus gleichen Raummengen (wahrscheinlich konz.) Salpetersäure und Wasser bestehende Lösungssäure zu, und zwar für Gehalte bis zu 0,3% C 3 *ccm*, bis zu 0,5% C 4 *ccm*, bis zu 0,8% C 5 *ccm* und bis zu 1,0% C 6 *ccm* Säure. Sobald die heftige Einwirkung beendet ist, erhitzt man das Wasser des Bades innerhalb ungefähr ½ Stunde auf 80°. Die Öffnungen der Prüfungsröhren werden dabei durch Glaskugeln bedeckt gehalten, damit sich keine Fe-Salze an den Wänden ansetzen. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung des Normalstahles in eines der Vergleichsgläser eines Colorimeters und verdünnt sie auf ein passendes Vielfaches des Kohlenstoffgehaltes des Normalstahles, z. B. bei einer Probe mit 0,45% C auf 9 *ccm*. In einer anderen Vergleichsröhre verdünnt man die Lösung der zu untersuchenden Probe so lange, bis ihre Farbe mit der der Normalstahllösung übereinstimmt. Die Kohlenstoffgehalte der beiden Proben sind dann den Raumteilen der Lösungen in den Vergleichsröhren proportional. Störend wirken Cu, Co und Cr. Hoher Schwefelgehalt verursacht Trübung der Lösungen[3]).

Für das colorimetrische Kohlenstoffbestimmungsverfahren nach V. Eggertz[4]) empfiehlt neuerdings O. Kropf[5]) die Verwendung des neuen Leitz-Colorimeters [verbessertes Duboscq-Modell[6])].

Man löst am vorteilhaftesten für Proben mit 0,05—0,30% C 2 *g* in 40 *ccm*, für solche mit 0,30—0,60% C 1,5 *g* in 30 *ccm* und für Proben mit über 0,60% C 1 *g* in 20 *ccm* chlorfreier Salpetersäure (D 1,18) in einem 250 *ccm*-Meßkolben, zunächst unter Kühlung und dann auf dem kochenden Wasserbad. Nach vollendeter Lösung und darauffolgender Abkühlung wird auf 250 *ccm* aufgefüllt und gemischt. Von dieser Lösung verwendet man zum Vergleich 50 *ccm*. Statt der Lösungen von Normal- oder Vergleichsstählen kann man mit Vorteil Caramellösungen verschiedener

[1]) Fortsetzung und Ergänzung des Berichtes in dieser Ztschrft. **85**, 461 (1931). — [2]) Iron Age **124**, 157 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, II, 1436 (1929). — [3]) Eine Beschreibung des Verfahrens mit Abbildungen des Wasserbades und des Colorimeters findet man auch bei G. E. F. Lundell, James I. Hoffman und H. A. Bright, Chemical Analysis of Iron and Steel, S. 182 (1931). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **2**, 434 (1863) und **85**, 87 u. 91 (1931). — [5]) Chem. Ztg. **57**, 843 (1933). — [6]) Diese Ztschrft. **78**, 428 (1929); hier ist eine Anordnung mit Kompensationseinrichtung dargestellt (Abb. 31), während Kropf keine Kompensationseinrichtung benutzt.

Färbung benutzen. Diese lange haltbaren Lösungen stellt man mit Hilfe des Colorimeters einmal mit Normalstählen ein, deren C-Gehalt um je 0,1% steigt. Sie können dann längere Zeit benutzt werden. Beim Einstellen auf die Leitprobe im Colorimeter ist es besser von hell auf dunkel überzugehen als umgekehrt. Ferner empfiehlt sich die Verwendung eines mit Mattscheibe versehenen Spiegels.

Das Verfahren eignet sich für alle Kohlenstoffstähle, mit Ausnahme der legierten Stähle. Mn, Cu, Co, Ni, P, S und Si in geringen Mengen beeinflussen die Richtigkeit der Bestimmung nicht. Die mitgeteilten Beleganalysen zeigen gute bis befriedigende Übereinstimmung mit den gewichtsanalytischen Befunden.

Der Verfasser empfiehlt die Benutzung des Leitz-Colorimeters wegen der größeren erreichbaren Sicherheit im Vergleichen der Farbentöne, überhaupt auch für die anderen wichtigsten, im Eisenhüttenlaboratorium üblichen colorimetrischen Bestimmungen wie die von Mn, Cr, Cu, Ti, V, Mo, S. In bezug auf die Einzelheiten der Arbeitsvorschriften, die nichts wesentlich Neues enthalten, sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Ein genaues Kohlenstoffbestimmungsverfahren für nichtrostende Stähle beschreibt C. M. Johnson[1]). Der Kohlenstoffgehalt dieser hochchrom- und hochnickelhaltigen Stähle beträgt bis zu 0,07%; somit sind hierbei Analysenabweichungen von 0,01% C nicht zulässig. Fehler entstehen durch unvollständige Verbrennung, Verwendung zu grober Bohrspäne und zu hohen Schwefelgehalt der Stähle. Der Verfasser nimmt deshalb die Verbrennung bei hoher Temperatur unter Zugabe eines Flußmittels vor, so daß er auch verhältnismäßig grobe Späne verwenden kann. Das Verbrennungsschiffchen wird zunächst mit kohlenstoffreiem Alundum ausgefüttert. Die Späne des zu untersuchenden Stahles bettet man in das Alundumfutter ein, deckt sie mit rotem Bleioxyd und dieses wiederum mit Alundum zu. Ist der Stahl hochschwefelhaltig, so schaltet man eine Waschvorrichtung ein, die mit 50 *ccm* einer konz. $KMnO_4$-Lösung beschickt ist. Hierdurch soll das bei der Verbrennung entstandene Schwefeldioxyd absorbiert werden[2]).

Ein Apparat zur schnellen Bestimmung des Kohlenstoffs in allen Arten von Stahl, Eisen und Gußeisen nach Flemings System wird von M. F. Garcia[3]) beschrieben. Es handelt sich, soviel wie sich aus dem kurzen Referat im Zentralblatt ersehen läßt, um die direkte Verbrennung im Sauerstoffstrom in einem Quarzrohr. Eine Bestimmung erfordert 15—20 Minuten. Ist das Absorptionsgefäß[4]) richtig beschickt, so treten selbst bei einem Strom von 600 *ccm* (wahrscheinlich in der Minute) keine Verluste auf. Der Verfasser konnte in

[1]) Iron Age **127**, 549 (1931); durch Stahl u. Eisen **51**, 1439 (1931). — [2]) Doch vergl. hierzu den älteren Bericht in dieser Ztschrft. **85**, 461 (1931). — [3]) Quimica e Industria **2**, 57 (1925); durch Chem. Zentrbl. **96**, II, 960 (1925). — [4]) Es handelt sich dabei wahrscheinlich um das in dem früheren Bericht in dieser Ztschrft. **85**, 99 (1931) erwähnte, nach W. B. Fleming bezeichnete Gefäß. Eine Abbildung desselben findet sich in dem erwähnten Buche von Lundell, Hoffman und Bright, S. 169.

6 Stunden 48 Bestimmungen mit guten Ergebnissen ausführen[1]). Eine Neubeschickung des Absorptionsgefässes erwies sich erst nach 74 Bestimmungen als notwendig. Die Haltbarkeit des Quarzrohres wird wesentlich erhöht, wenn man es hinter dem Schiffchen mit Asbest auskleidet. Zwischen den Ofen und die Absorptionsgefäße ist zum Zurückhalten der Oxydationsprodukte des Schwefels ein aus Zinkfeilicht bestehendes Filter eingeschaltet, das natürlich fortfallen kann, wenn das zu untersuchende Material keinen Schwefel enthält[2]). Bei sehr schwefelreichem Material verwendet man zum Zurückhalten der Schwefeloxyde besser Bimsstein + $CrO_3$. Zur Beschickung des Absorptionsgefäßes verwendet man am besten groben und feinen Natronkalk mit 2% Feuchtigkeitsgehalt in aufeinander folgenden Lagen. Enthält dieser etwas Phenolphthalein, so kann man seine Erschöpfung leicht und sicher erkennen.

In einer weiteren Mitteilung macht M. F. Garcia[3]) noch einige Angaben zu dem oben erwähnten Verfahren und beschreibt die Art der Regulierung des Sauerstoffstromes genau (325 *ccm* in der Minute). Bei der Verbrennung befindet sich die Probe am besten in einem Quarzschiffchen. Die Drehspäne sollen bei der Analyse nicht schmelzen[4]). Schiebt man ein Nickelrohr in das Quarzrohr, so wird die Lebensdauer des letzteren vergößert. Für die Bestimmung des Graphits im Gußeisen verfährt man im wesentlichen in der üblichen Weise. Auflösen in 30 *ccm* Salpetersäure (D 1,20), Behandeln mit HF und Wasser, Kochen, Filtrieren, Waschen mit 5%iger KOH-Lösung und Wasser, worauf dann die Verbrennung nach Fleming erfolgt, wenn man nicht nach dem Trocknen bei 105° wägen will.

Bei der Kohlenstoffbestimmung in hochkohlenstoffhaltigem Chrom haben R. Kraiczek und F. Sauerwald[5]) dem im Sauerstoffstrom zu verbrennenden Material fein verteiltes Kupfer zugegeben, das nach der Oxydation zu CuO als Sauerstoffüberträger dienen sollte. Auf mechanischem Wege zerkleinertes Kupfer lieferte keine übereinstimmenden Resultate, weil es bis zu 0,5% Kohlenstoff enthielt, der dem bei der Herstellung hineingelangten Öl entstammte. Durch Extraktion mit Äther konnte das Öl zwar größtenteils, aber nicht vollständig aus dem Kupfer entfernt werden, außerdem ging ein großer Teil des letzteren dabei verloren. Dagegen konnte durch Reduktion von $Cu_2O$ mittels Wasserstoffs ein vollkommen kohlenstoffreies Kupfer erhalten werden. Bei C-Gehalten von 1,3—13% wurden für die C-Bestimmung 0,1—0,3 *g* des Materiales eingewogen. (Menge des Zuschlages nicht angegeben). Bei Temperaturen von 1150—1200° war die Verbrennung in

[1]) Demnach hätte eine Bestimmung nur $7^1/_2$ Minuten erfordert. Man vergl. hierzu die Veröffentlichung von Fleming in Journ. Age **93**, 64 (1914) und die Fortsetzung dieses Berichtes in dieser Ztschrft. — [2]) Ein derartiges Filter kann nach H. A. Bright und G. E. F. Lundell nur $SO_3$ in begrenztem Maße zurückhalten, nicht aber $SO_2$, vergl. diese Ztschrft. **85**, 462 (1931). — [3]) Quimica e Industria **2**, 118 (1925); durch Chem. Zentrbl. **96**, II, 1544 (1925). — [4]) Es ist aus dem kurzen Referat nicht zu ersehen, wie der Verfasser das Schmelzen vermeiden und bei der kurzen Verbrennungsdauer eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs erreichen will. — [5]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **185**, 193 (1930).

25—30 Minuten vollständig, was durch Wiederholung und Prüfung auf CO mit Palladiumchlorürlösung bewiesen wurde.

Das von C. Holthaus[1]) ausgearbeitete Verfahren der gleichzeitigen Bestimmung des Schwefels und Kohlenstoffs im Stahl, bei dem man die Späne im Sauerstoffstrom verbrennt, die gebildeten Schwefeloxyde in Wasserstoffsuperoxydlösung, das Kohlendioxyd in 0,5 n-Natronlauge auffängt und titrimetrisch bestimmt, ist im Laboratorium der Vereinigten Stahlwerke A. G. Dortmunder Union nach einer Mitteilung von A. Seuthe[2]) in der Weise abgeändert worden, daß das Kohlendioxyd nach der Absorption der Schwefeloxyde volumetrisch bestimmt wird.

Der hierzu benutzte Apparat stellt eine Verbindung der von C. Holthaus[3]) für die Schwefelbestimmung angegebenen Apparatur mit einer Kohlendioxydbürette und dem dazu gehörigen Absorptionsgefäß dar. Die sonst bei derartigen Apparaten gebräuchliche Kühlschlange ist weggelassen, da die Gase ja schon im Schwefel-Absorptionsgefäß gekühlt werden. Der obere erweiterte Teil der Meßbürette ist etwa doppelt so groß wie bei einem gewöhnlichen Apparat, und die Skala des Meßrohres ist zur Ausgleichung des durch das Zurückhalten von etwas Kohlendioxyd in der Wasserstoffsuperoxydlösung verursachten Fehlers berichtigt. Die Handhabung des in der Mitteilung abgebildeten Apparates wird eingehend beschrieben. Die Dauer beider Bestimmungen vom Einsatz der Probe an soll nur etwa 5 Minuten betragen. Die Skala der Kohlendioxydbürette reicht bei 1 *g* Einwage für Kohlenstoffgehalte bis 1,5%. Bei höheren Gehalten muß eine geringere Menge Metall eingewogen werden. Die Genauigkeit der C-Bestimmung ist dieselbe wie bei den bisherigen Apparaten. Die der S-Bestimmung beträgt $\pm$ 0,002%. In bezug auf Einzelheiten sei auf die Originalmitteilung verwiesen. K. Schröder.

(Der Bericht wird fortgesetzt).

**Schwefelverbindungen.** Unter Bezugnahme auf eine frühere Arbeit[4]) über eine Schnellmethode zur Untersuchung von Schwefelnatriumprodukten hat E. Benesch[5]) folgende Ergänzungen angegeben.

Insgesamt ist bei technischem Schwefelnatrium zu prüfen auf Natriumsulfid, -sulfhydrat, -sulfat, -thiosulfat, -sulfit, -carbonat, -chlorid und Natriumhydroxyd, wobei jedoch in Gegenwart von Sulfhydrat das letztere nicht existenzfähig ist. Bezüglich der Untersuchung auf Sulfat- und Chloridgehalt kann auf die frühere Mitteilung verwiesen werden. Ergänzend ist hierbei darauf hinzuweisen, daß die auf Chlorid zu prüfende Lösung nicht schwach alkalisch, sondern ganz schwach sauer gehalten werden muß, um eine Ausscheidung von Schwefelsilber zu vermeiden.

Vor der Prüfung auf Thiosulfat werden Sulfid und Sulfhydrat statt mit Zinksulfat besser mit Cadmiumnitrat entfernt. Zu der Ausgangslösung gibt man überschüssige Cadmiumnitratlösung und füllt die Lösung auf 200 *ccm* auf; davon werden 100 *ccm* abfiltriert und mit 0,1 n-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 390 (1931). — [2]) Stahl u. Eisen **52**, 445 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 391 (1931). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **70**, 84 (1927). — [5]) Chem. Ztg. **57**, 562 (1933).

Jodlösung und Stärke titriert. Man erhält somit Thiosulfat und Sulfit gemeinsam. In einer zweiten Teilprobe wird das Sulfid ebenfalls mit Cadmiumnitrat, ferner das Sulfit mit Bariumchlorid ausgefällt und durch nachfolgende Jodtitration der Thiosulfatgehalt bestimmt, die Differenz entspricht dem Sulfitgehalt.

In einer nächsten Gruppe werden Natriumsulfid, -sulfhydrat und -carbonat bestimmt.

a) In einem geeigneten Lösungsvolumen bestimmt man durch Jodtitration den Gehalt an Thiosulfat, Sulfit und Sulfid; nach Abzug des bereits ermittelten Thiosulfat- und Sulfitgehaltes läßt sich der Gehalt an Sulfid errechnen. b) In einem weiteren gleichen Lösungsvolumen titriert man mit 0,2 n-Schwefelsäure gegen Phenolphthalein und c) gegen Methylorange als Indikator. Aus diesen Werten läßt sich rechnerisch der Gehalt an Natriumsulfid, Sulfhydrat und Carbonat ermitteln.

Die Methode von E. Podreschetnikoff[1]) für die Untersuchung von Natriumsulfid hat P. P. Wiktorow[2]) wie folgt abgeändert. 15—20 *g* krystallisiertes oder 8—10 *g* geschmolzenes Natriumsulfid werden in 500 *ccm* Wasser gelöst. Durch Titration eines Teilvolumens bestimmt man mit 0,1 n-Schwefelsäure die hydrolytische und freie Alkalität. Ferner gibt man zu 10 *ccm* der Lösung 10 *ccm* destilliertes neutralisiertes Formalin zu, titriert rasch die halbe Alkalität und darauf langsam bis zum Neutralisationspunkt. Das freie Natriumsulfid geht hierbei gemäß der Gleichung

$$2\,Na_2S + H_2SO_4 + 2\,CH_2O + 2\,H_2O = Na_2SO_4 + 2\,NaOH + 2\,CH_2OHSH$$

in ein Mercaptan über.

Die Intensität der Verfärbung von blanken Kupfer- und Silberstreifen beim Einhängen derselben in Lösungen verschiedener Schwefelverbindungen in Benzin hat R. Dubrisay[3]) untersucht. Der Verfasser glaubt, bei einiger Übung aus dem Farbton und der Farbtiefe der Kupferoberfläche mindestens qualitativ die Art der vorliegenden Schwefelverbindungen erkennen zu können.

Im einzelnen wurden für Kupfer folgende unteren Grenzkonzentrationen festgestellt, die noch eine Anfärbung des Kupfers bewirken.

| Schwefelverbindung | Grenzkonzentration % | Verfärbung des Kupfers |
|---|---|---|
| Freier Schwefel . . . . . | 0,001 | Graublau |
| Allylsulfid . . . . . | 0,0001 | Schwärzlich |
| Schwefelwasserstoff . . . | 0,00008 | Blutrot bis grauschwarz |
| Äthylmercaptan . . . . . | 0,001 | Rötlich bis grau |
| Thiophen . . . . . | 0,1 | Graublau |
| Schwefelkohlenstoff . . . | 0,2 | Graublau |

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **67**, 246 (1925/26). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 1083 (1931); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 641 (1933). — [3]) Ann. de l'office National des Combustibles liquides **8**, 871 (1933).

Die Anwendung von blankem Silber ist infolge der relativen Unempfindlichkeit dieser Methode nicht zu empfehlen.

Für die Untersuchung alkalischer Schwarzlaugen von verschieden hohem Sulfidgehalt haben M. A. Heath, M. W. Bray und C. E. Curran[1]) folgende Analysenvorschrift ausgearbeitet.

5 *ccm* der Lauge werden nach Zugabe von 100 *ccm* kohlensäurefreiem Wasser und 25 *ccm* einer 10%igen Ammoniumchloridlösung destilliert. Die Dämpfe werden in mehrere hintereinander geschaltete Vorlagen geleitet. Die erste Vorlage enthält je 50 *ccm* 0,1 n-Jodlösung und 0,1 n-Schwefelsäure, die zweite 10 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung, um verdampftes Jod zurückzuhalten, daran schließen sich zwei Chlorcalciumrohre zur Gastrocknung und ein Ascarit (auf Asbest aufgetragenes trockenes Natriumhydroxyd) enthaltendes Rohr an. Nach Beendigung der Destillation bestimmt man die nichtflüchtigen organischen Säuren durch Titration des Destillationsrückstandes mit 0,1 n-Natronlauge. Der Jodverbrauch in der zweiten und dritten Vorlage ergibt den Natriumsulfidgehalt der Schwarzlauge. Anschließend wird diese Vorlage mit 0,1 n-Natronlauge titriert und somit der Gehalt an flüchtigen organischen Säuren festgestellt. Aus der Gewichtszunahme des Ascaritrohres, mit 454,5 multipliziert, erhält man direkt den Gehalt der untersuchten Lösung an *ccm* 0,1 n-Natriumcarbonatlösung.

Beim Lagern von Sulfatlaugen hat man eine Abnahme des Natriumsulfidgehalts und eine Zunahme des Natriumhydroxydgehaltes festgestellt. Prüfungen von Schwarzlaugen mit verschiedenem Natriumsulfidgehalt ergaben ferner, daß dieses als Natriumsulfhydrat und freies Alkali wirksam ist und bei gleichbleibender Konzentration an Gesamtalkali die Höhe des Natriumsulfidanteils nur wenig Einfluß auf den Chemikalienverbrauch bei der Kochung besitzt. Ferner sind Laugen mit einem Natriumsulfidgehalt von mehr als 60% der Gesamtkalikonzentration weniger wirksam als solche mit 20—60% Sulfidgehalt.

Einen zusammenfassenden Bericht über seine in Gemeinschaft mit H. Werres, G. Hiller und K. Voituret durchgeführten Arbeiten über die Entfernung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff mittels Thionatlösungen zwecks Reinigung von Steinkohlendestillationsgas hat C. J. Hansen[2]) gegeben.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Gehaltes von Oleum an freiem Schwefeltrioxyd nach D. Harris[3]) beruht darauf, daß beim Blasen von Luft auf die Oleumoberfläche die Nebelbildung sofort aufhört, sobald das freie Trioxyd verbraucht ist. Zu diesem Zweck gibt man 50 *g* des Oleums in eine Flasche mit Glasstopfen und bläst in diese abwechselnd Luft ein und gibt aus einer Bürette Wasser zu. Nach Verbrauch des freien Schwefeltrioxyds hört das Rauchen sofort auf. Die Arbeitstemperatur darf 50° nicht überschreiten. Der Fehler der Methode wird mit ± 0,25% angegeben.

---

[1]) Paper Trade Journ. **97**, 33 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1906 (1934). — [2]) Chem. Ztg. **57**, 382 (1933). — [3]) Chemist-Analyst **20**, Nr. 6, 11 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2354 (1932).

Für die Untersuchung der Verunreinigungen von flüssigem Schwefeldioxyd, das für Kompressionskältemaschinen Verwendung findet, haben F. A. Eustis, F. B. Downing, L. S. Larsen und A. K. Scribner[1]) als Ausschuß der American Compressed Gas Manufacturers Association folgende Richtlinien angegeben.

Der Gehalt des flüssigen Schwefeldioxyds an Wasser soll 0,05 *g/kg* nicht überschreiten. Zur Untersuchung wird eine abgemessene Probe des verflüssigten Produktes langsam verdampft und das Gas durch ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr geleitet, worauf dessen Gewichtszunahme den Feuchtigkeitsgehalt der Probe ergibt. Die Bestimmung ist bis auf 0,0002% genau.

Der Rückstand beim Verdampfen von 200 *ccm* flüssigem Schwefeldioxyd soll unwägbar sein. Das Verdampfungsgefäß wird bei 120° getrocknet, worauf bei mikroskopischer Untersuchung der Abdampfschale auch kein Film auf der glatten Glasoberfläche sichtbar sein darf.

Zur Prüfung auf Schwefelsäure verdampft man fünfzehnmal nacheinander 100 *ccm* schweflige Säure in einem Erlenmeyerkolben und bläst den Kolben mit Luft aus, worauf bei Zugabe eines Tropfens einer 0,01 n-Jodlösung keine Entfärbung derselben eintreten darf. Darauf gibt man in den Kolben 25 *ccm* genau neutralisiertes Wasser und 2 Tropfen Methylrotlösung als Indikator zu und titriert die Schwefelsäure mit 0,01 n-Natronlauge.

Zur Bestimmung des Gehaltes an nicht kondensierbaren Gasen werden 100 *ccm* Schwefeldioxyd in Gasform in eine Bürette übergeführt, die am oberen Ende eine Teilung auf 0,02 *ccm* besitzt. Dazu gibt man 30%ige Kalilauge zu und bestimmt nach Absorption des Schwefeldioxydes das restliche Gasvolumen.

Die qualitative Feststellung von Sulfit-Ionen in frischen Blättern stellt nach G. Bredemann und H. Radeloff[2]) den eindeutigen Nachweis einer Einwirkung schwefeldioxydhaltiger Abgase dar. Von den verschiedenen zum Abtreiben der schwefligen Säure verwendeten Säuren eignet sich am besten verdünnte Phosphorsäure, da beim Erwärmen von Blättern mit 1%iger Phosphorsäure auf 50° noch keine Zerstörung von schwefelhaltigen organischen Substanzen eintritt. In Blättern, die eine Woche lang nach ihrer Probenahme gelagert sind, ist die schweflige Säure quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert worden, so daß nur die Bestimmung von deren Konzentrationserhöhung gegenüber dem frischen Blattmaterial Schlüsse auf die Einwirkung von schwefliger Säure zuläßt.

Ferner haben die gleichen Verfasser[3]) den Nachweis dafür erbracht, daß sich mittels der Farbreaktion von F. Feigl und P. Krumholz[4]) oder mittels der Krystallfällung als Natriumsilicofluorid sämtliche durch Fluorwasserstoff hervorgerufenen Wachstumsschäden nachweisen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 77 (1933). — [2]) Phytopathol. Zentrbl. **5**, 179 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 594 (1933). — [3]) Phytopathol. Zentrbl. **5**, 195 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 594 (1933). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **94**, 124 (1933).

lassen. Durch Topfversuche konnte ferner gezeigt werden, daß Pflanzen auf apatitreichen oder mit fluorhaltigen Phosphaten gedüngten Böden nicht so große Fluormengen aufzunehmen vermögen, daß der Nachweis dadurch in Frage gestellt werden könnte.

Die Methoden zur analytischen Untersuchung von Bisulfiten des Handels hat A. Ponte[1]) zusammengestellt. Dabei weist er darauf hin, daß entgegen einzelnen Literaturangaben bei Verwendung von Phenolphthalein als Indikator einem Verbrauch von 1 *ccm* n-Natronlauge 0,064 *g* halbgebundenes Schwefeldioxyd (= $SO_2$ aus $NaHSO_3$) und nicht nur 0,032 *g* entsprechen.

Nach einem Überblick über die bisher beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes in Röstgasen hat A. Grounds[2]) ein von der Lurgi G. m. b. H., Frankfurt a. M. ausgearbeitetes Prüfgerät beschrieben. Bei diesem wird das zur Entfärbung von 10 *ccm* 0,1 n-Jodlösung benötigte Gasvolumen bestimmt und daraus der Schwefeldioxydgehalt errechnet.

Zur Analyse von Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$) mit Azofarbstoffen haben W. I. Minajew, S. S. Frolow und G. M. Majorow[3]) dessen Reaktion mit Azofarbstoffen gemäß der Reaktionsgleichung:

$$R\,.\,N:N\,.\,R_1 + 2\,Na_2S_2O_4 + 4\,H_2O = RNH_2 + R_1NH_2 + 4\,NaHSO_3$$

zugrunde gelegt. Diese nicht umkehrbare Reaktion kann sowohl für die Bestimmung von Azofarbstoffen als auch für Hyposulfit Verwendung finden. Im letzteren Fall gibt man zu einer Lösung von Orange II bekannter Konzentration ein abgemessenes Volumen der zu untersuchenden Hyposulfitlösung zu und bestimmt auf colorimetrischem Wege den Grad der Entfärbung. Einzelheiten sind der Originalarbeit zu entnehmen. H. Brückner.

**Für Arsenbestimmungen in den Gasen der Herstellung von Kontaktschwefelsäure** verfährt man nach einem Vorschlag von A. W. Winogradow und E. I. Tichwinskaja[4]) zweckmäßig wie folgt. Die Absorption des Arsentrioxyds aus der Gasprobe erfolgt zunächst durch Waschen derselben in vier nacheinander geschalteten, mit 10—30%iger Natronlauge gefüllten Waschflaschen. Daraufhin versetzt man die Absorptionslösung mit arsenfreien Aluminiumgranatien und leitet den freiwerdenden Wasserstoff durch eine mit einer 0,01 n-Silbernitratlösung gefüllte Vorlage, wobei das Gerät im Dunkeln stehen muß. Dabei wird der durch Reduktion gebildete Arsenwasserstoff gemäß der Reaktionsgleichung

$$AsH_3 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = As(OH)_3 + 6\,Ag + 6\,HNO_3$$

gebunden. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen wird das überschüssige Silbernitrat mit 0,01-Ammoniumrhodanidlösung zurücktitriert.

H. Brückner.

---

[1]) Boll. R. Staz. Industria Pelli **10**, 155 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3656 (1932). — [2]) Ind. Chemist chem. Manufacturer **8**, 189 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 253 (1932). — [3]) Bull. Inst. Polytechn. Ivanovo-Vosniesinsk (russ.) **15**, 151 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 500 (1931). — [4]) Journ. chem. Ind. (russ.) Nr. 4, 51 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2584 (1933).

## IV. Spezielle analytische Methoden.

### 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

**W. Fresenius. W. Dehio.**

**Literatur.** Elisabeth Bischoff, Beiträge zur Analyse des Weines. Risse-Verlag, Dresden. Preis RM. 3.—.

Das Heftchen enthält die Ergebnisse der Studien über den Nachweis von Rosinenwein in Traubenwein und die Ermittelung von Kupfer, Zink und Arsen im Most. Diese Bestimmungen sind deshalb ausgeführt worden, weil die genannten Elemente, von denen Kupfer und Arsen namentlich durch die Schädlingsbekämpfungsmittel in den Traubensaft gelangen können, im Most etwa in der doppelten Menge wie im Wein vorhanden sind und weil der Genuß unvergorenen Traubensaftes immer größere Bedeutung gewinnt. Die Nachprüfung der Methoden von C. von der Heide[1]) ergab, daß sich der Kupfergehalt und der Zinkgehalt (letzterer nach der neueren Methode desselben Verfassers) gut bestimmen läßt. Der Nachweis kleiner Arsenmengen gelang der Verfasserin erst, nachdem die Salpetersäure entfernt war, da diese die colorimetrische Bestimmung stört.

Das Hauptinteresse verlangen aber die Untersuchungen über den Nachweis des Rosinenweines.

Elisabeth Bischoff knüpfte an die Arbeiten von J. Werder und Cl. Zäch[2]), sowie von P. Berg und L. Stockert[2]) an, die beobachteten, daß mit Tierkohle entfärbte Rosinenweine (im Gegensatz zu Traubenweinen) unter der Analysenquarzlampe eine charakteristische blauweiße Luminescenz zeigen.

Sie verglich die von den genannten Autoren vorgeschlagenen Vergleichstypen (Glycerin in wäßriger, bezw. wäßrig-alkoholischer Verdünnung) mit dem von A. Heiduschka und E. Möhlau[3]) angegebenen Vergleichsmaßstab (wäßrigen Saccharinlösungen), und hält letzteren für den besten. Dabei studierte sie den Einfluß der Entfärbungsdauer[4]). Das fluorescierende Prinzip ist nicht, wie Möhlau vermutet, das im Rosinenwein vorhandene Oxymethylfurfurol. Dieses leuchtet gelbgrün. Es ist aber im Rosinenwein vorhanden, während es im Traubenwein fehlt. Auf seinen Nachweis mit der Ficheschen Reaktion[5]) mit Resorcin und Schwefelsäure gründet die Verfasserin eine Methode zum Nachweis von Rosinenwein im Wein.

Die kleine Broschüre enthält somit eine ganze Reihe beachtenswerter Feststellungen auf dem Gebiete der Weinuntersuchung, so daß ihr Studium dem Interessenten durchaus empfohlen werden kann.

W. Fresenius.

---

[1]) Diese Ztschrft. **66**, 24 (1925). Sowie C. von der Heide und K. Hennig, vergl. diese Ztschrft. **97**, 230, 231 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **81**, 129 (1930). — [3]) Pharm. Zentralhalle **71**, 689 (1930). — [4]) Bei zu intensiver Behandlung mit aktiver Kohle kann der fluorescierende Stoff ganz oder teilweise adsorbiert werden. — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **48**, 200 (1909).

**Fruchtsirupe, Marmeladen und Fruchtpräparate.** In einer längeren Arbeit haben J. Tillmans, P. Hirsch und R. Vaubel[1]) eine genaue Vorschrift zur Herstellung des Vitamins C aus Hagebutten gegeben. Wegen der Herstellungsweise und Reinigung des Produktes kann hier nur auf die Originalarbeit verwiesen werden. Die Verfasser sind der Ansicht, daß das von ihnen erhaltene Produkt identisch ist mit der von A. Szent-Györgyi[2]) aus Nebennierenrinden, Orangen und Kohl hergestellten Ascorbinsäure.

Außer der Herstellungsweise werden Tierversuche beschrieben, nach denen 0,5 *mg* des von den Verfassern hergestellten krystallisierten Stoffes je Tag genügen, um ein Meerschweinchen vor Skorbut zu schützen.

Zur Bestimmung der Ameisensäure in Fruchtsäften hat Cl. Zäch[3]) ein Verfahren ausgearbeitet, welches auf den Erfahrungen und Versuchen von H. Fincke[4]), Fr. Wohack[5]), F. Auerbach und H. Zeglin[6]) und A. Hanak und K. Kürschner[7]) beruht. Das von den letztgenannten Autoren ausgearbeitete Permanganatverfahren ergibt zu hohe Werte, da dabei offenbar doch gewisse Stoffe ins Destillat übergehen, die auf das Permanganat einwirken, wie die Versuche mit ameisensäurefreien Fruchtsäften bestätigten. Dagegen wurde die dafür ausgearbeitete Destillationsmethode beibehalten.

Zäch fällt die Ameisensäure mit Sublimat und hat dazu eine besondere Zusammensetzung des Reagenses ausgearbeitet, welches er noch vor dem Filtrieren 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, um damit den von Wilhelm Müller[8]) vorgeschriebenen Blindversuch zu vermeiden. Er gibt für das Reagens nachfolgende Vorschrift: 10 *g* Sublimat, 4 *g* Kochsalz und 10 *g* krystallisiertes Natriumacetat werden in Wasser zu 100 *ccm* gelöst. Die Lösung wird 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und dann filtriert.

Zur Ausführung der Analyse destilliert man in einem 200 *ccm*-Rundkolben 10 *ccm* Fruchtsaft[9]) (von Fruchtsirupen wägt man 10 *g* ab, verdünnt mit Wasser auf 20 *ccm*, setzt Weinsäure zu und verfährt weiter wie bei Fruftsäften) unter Zusatz von 0,2 *g* Weinsäure mit Wasserdampf, wobei man das Volumen auf etwa 20 *ccm* konstant erhält, indem man den Kolben auf eine etwa 4½ *cm* im Durchmesser betragende Öffnung einer Asbestplatte stellt und mit kleiner Flamme auf dem Drahtnetz erhitzt. Man destilliert in etwa 1 Stunde 300 *ccm* über, gibt zum Destillat 1 Tropfen 1%iger Phenolphthaleinlösung zu (diese gibt mit Sublimat nur eine

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 145 (1933). — [2]) Nature S. 690 (1932). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **24**, 35 (1933). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **21**, 1 (1911); vergl. diese Ztschrft. **60**, 458 (1921); **84**, 387 (1931). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs u. Genußm. **42**, 294 (1921). — [6]) Ztschrft. f. physik. Chem. **103**, 161 (1922). Arb. Reichsgesundh.-Amt **53**, 633 (1923). — [7]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **60**, 278 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 387 (1931). — [8]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **13**, 320 (1922). — [9]) Dieses Verfahren ist mit dem Fehler behaftet, daß sich bei der Einwirkung der Säure auf Zucker Ameisensäure bildet. W. Fresenius und L. Grünhut, diese Ztschrft. **60**, 457 (1921). Die Schriftleitung.

minimale Ausscheidung), neutralisiert mit n-Natronlauge und gibt noch 0,5 *ccm* mehr zu, dann dampft man in einer Porzellanschale auf freier Flamme auf etwa 20 *ccm* ein, spült alles mit etwa 10 *ccm* Wasser in einen Erlenmeyerkolben, kühlt ab und gibt eben so viel n-Salzsäure, als der zugesetzten Lauge entspricht, sowie 0,2 *ccm* mehr zu und filtriert, wenn die Lösung deutlich getrübt erscheint. Dann setzt man 10 *ccm* Reagens zu und erhitzt 1 Stunde lang in einem lebhaft siedenden Wasserbad. Nach dem Erkalten filtriert man durch einen Glasfiltertiegel 10 G 4, wäscht mit Alkohol, trocknet ½ Stunde bei 105° und wägt.

Ein Teil Kalomel = 0,0975 Teilen Ameisensäure.

Da man in 10 *ccm* Fruchtsaft mit 10—20 *mg* Ameisensäure rechnen kann, so genügen 10 *ccm* des Reagenses; beträgt die gewogene Kalomelmenge 0,5 *g*, so ist der Versuch mit der doppelten Reagensmenge zu wiederholen. Etwa vorhandene schweflige Säure muß vorher entfernt werden. Dagegen stören Benzoesäure und Salicylsäure nicht.

Zur Bestimmung von mineralischen Verunreinigungen in Tomatenkonserven schlemmen F. Emanuele und M. Guastalla[1]) die löslichen und organischen Bestandteile in besonderen Apparaten (s. Original) ab und wägen den zurückbleibenden Sand. Konserven I. Qualität sollen nicht mehr als 0,1 *g*, solche II. Qualität nicht über 0,5 *g* Sand im Kilogramm enthalten, sonst ist die Ware zu beanstanden.

Ein Verfahren zur Bestimmung der l-Äpfelsäure in Früchten und Fruchtprodukten haben B. G. Hartmann und F. Hillig[2]) ausgearbeitet. Sie entfernen dazu das Pektin durch Alkohol, fällen die Zucker in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat, entfernen die Weinsäure als Weinstein, reinigen die Äpfelsäure über basischem Bleiacetat und bestimmen sie schließlich durch Polarisation der Uranylverbindung. In der Arbeit wird der Gehalt der verschiedenen Fruchterzeugnisse an Äpfelsäure in Tabellen angegeben.

Zur optischen Untersuchung von Marmeladen und Konserven liegen mehrere Arbeiten vor. So hat K. Taxner[3]) sich mit bestem Erfolg des Tomaten-Refraktometers von Zeiss zur Bestimmung der Trockensubstanz im Tomatenmark bedient. Die von ihm erhaltenen Werte weichen von den durch Trocknung erhaltenen um 0,1—0,4% und nur in seltenen Fällen um 1% ab.

Zur Bestimmung gibt man 1—2 Löffel der Substanz auf ein Tuch, preßt leicht aus und gibt 1—2 Tropfen des ausgepreßten Saftes auf die horizontal gestellte Fläche des geöffneten Apparates, schließt dann den Deckel und hält den Apparat gegen das Licht. Bei richtigem Halten erscheint eine scharfe Trennungslinie der hellen und dunklen Zone. Auf der Skala kann der Gehalt an Trockensubstanz abgelesen werden. Ein etwaiger Fehler läßt sich durch 3- bis 4malige Wiederholung des Versuches leicht ausgleichen.

[1]) Ind. ital. Conserve aliment. 8, 114 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 151 (1933). — [2]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **15**, 645 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 525 (1933). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 220 (1933).

Zur Bestimmung des Wassergehalts in Marmeladen, Konfitüren und Obstgelee empfiehlt F. Löwe[1]), das Butterrefraktometer von Zeiss zu verwenden. Der Messbereich des Refraktometers reicht für diese Bestimmung völlig aus, da für Obstgelee, Obstkraut, Konfitüren und Marmeladen 35%, für Obstgelee und Obstkraut mit Stärkesirup 42% und für Pflaumenmus 47% als Grenzwerte vorgesehen sind. Allerdings erhält man nur einen „scheinbaren" Wassergehalt, der über die in der Probe befindlichen festen Teile, wie Fruchtmark, Schalen usw. nichts aussagt, dessen Übereinstimmung mit dem wahren Wassergehalt aber nur durch einen merklichen Gehalt der Probe an Dextrin gestört wird. Zur Berechnung hat Löwe die nachfolgenden Tabellen zusammengestellt, von denen die Tabelle I zu jedem ganzen Prozent Wasser den zugehörigen Skalenteil des Butterrefraktometers für 20° angibt; Tab. II enthält für die Grenzwerte 47%, 42% und 35%, je ± 1% und von 0,2 zu 0,2% abgestuft.

Tabelle I.

| Sk. T. | Wasser % | Sk. T. | Wasser % | Sk. T. | Wasser % |
|---|---|---|---|---|---|
| —2,3 | 50 | 25,6 | 40 | 58,7 | 30 |
| +0,2 | 49 | 28,7 | 39 | 62,3 | 29 |
| 2,7 | 48 | 32,9 | 38 | 66,1 | 28 |
| 5,3 | 47 | 35,1 | 37 | 70,1 | 27 |
| 7,9 | 46 | 38,3 | 36 | 74,2 | 26 |
| 10,6 | 45 | 41,5 | 35 | 78,4 | 25 |
| 13,4 | 44 | 44,8 | 34 | 82,7 | 24 |
| 16,4 | 43 | 48,2 | 33 | 87,2 | 23 |
| 19,4 | 42 | 51,7 | 32 | 91,8 | 22 |
| 22,5 | 41 | 55,2 | 31 | 96,4 | 21 |
| 25,6 | 40 | 58,7 | 30 | 101,1 | 20 |

Tabelle II.

| Sk. T. | Wasser % | Sk. T. | Wasser % | Sk. T. | Wasser % |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,7 | 48 | 16,4 | 43 | 38,3 | 36,0 |
| 3,3 | 47,8 | 17,0 | 42,8 | 38,9 | 35,8 |
| 3,8 | 47,6 | 17,6 | 42,6 | 39,6 | 35,6 |
| 4,4 | 47,4 | 18,2 | 42,4 | 40,2 | 35,4 |
| 4,9 | 47,2 | 18,8 | 42,2 | 40,9 | 35,2 |
| 5,3 | 47,0 | 19,4 | 42,0 | 41,5 | 35,0 |
| 5,8 | 46,8 | 20,0 | 41,8 | 42,2 | 34,8 |
| 6,4 | 46,6 | 20,6 | 41,6 | 42,8 | 34,6 |
| 6,9 | 46,4 | 21,2 | 41,4 | 43,5 | 34,4 |
| 7,4 | 46,2 | 21,8 | 41,2 | 44,2 | 34,2 |
| 7,9 | 46,0 | 22,5 | 41,0 | 44,8 | 34,0 |

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 583 (1933); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **99**, 396 (1934).

Sollte die Grenzlinie nicht scharf zu sehen sein, so empfiehlt Löwe ein Zucker- oder Abbe-Refraktometer zu benutzen oder auf das aufgeklappte Prisma ein feinmaschiges Drahtnetz zu legen, darauf mit einem Glasspatel 1 Tropfen Mus aufzustreichen und nach Entfernung des Netzes das Prisma zuzuklappen. In den meisten Fällen ist dann die Durchlässigkeit des Lichtes genügend, um eine scharfe Grenzlinie zu erhalten.

Zu einer Bestimmung des Wasser-, bezw. Zucker-(Extrakt-Gehaltes in Marmeladen, Malzextrakten, Honig usw. benutzt D. Schenk[1]) sowohl das Zucker- als auch das Butterrefraktometer. Da über diesem Gegenstand nach einer analogen Veröffentlichung aus anderer Quelle bereits berichtet ist[2]), sei hier nur auf diese Arbeit verwiesen.

Zur Bestimmung von Pektin in trockenen Apfeltrestern hat D. W. Steuart[3]) eine Extraktionsmethode ausgearbeitet. Man kocht 5 *g* der Trester 30 Minuten lang mit 74 *ccm* Wasser und 1 *ccm* n-Salzsäure unter Konstanthalten der Flüssigkeitsmenge und wäscht sie auf einem kleinen Büchnertrichter von 9 *cm* Durchmesser mit siedendem Wasser aus, wobei man die Trester mit einem Glasstab ausdrückt. Das Filtrat füllt man auf 100 *ccm* auf. Dann gibt man die Trester wieder ins Becherglas zurück und kocht sie nochmals 20 Minuten mit 74 *ccm* Wasser und 5 *ccm* n-Salzsäure unter Ersatz des verdunstenden Wassers. Man verfährt weiter wie das erstemal und kocht sie zum drittenmal 10 Minuten mit 50 *ccm* Wasser und 25 *ccm* n-Salzsäure, filtriert wieder, wobei man stets dasselbe Filter brauchen kann, und füllt auch dies dritte Filtrat nach dem Auswaschen auf 100 *ccm* auf. Dann mischt man alle drei Filtrate und vermischt 10 *ccm* der Mischung mit 80 *ccm* käuflichem Brennspiritus und 9 *ccm* n-Salzsäure unter Umrühren. Hierauf läßt man 1 Stunde stehen, filtriert dann das Pektin ab, wäscht es mit 80%igem Alkohol, den man auf 0,1 n angesäuert hat, und zuletzt mit starkem Methylalkohol. Nach dem Trocknen wird das Pektin gewogen. Durch Multiplikation mit 600 erhält man den Pektingehalt der Trester in Prozent. Behandelt man die Trester 30 Minuten lang jedesmal mit ein- und derselben Säurekonzentration, so erhält man niedrigere Werte. Verschiedene Proben enthielten in der Trockenmasse 20,7—25% Pektin.

Eine colorimetrische Mikromethode zur Bestimmung der Pektinstoffe geben P. M. Silin und Z. A. Silina[4]) an, wegen deren Ausführung auf die Originalarbeit verwiesen sei.

Eine praktische Gelierprobe[5]) für gelierende Pektinpräparate beruht darauf, daß durch eine bestimmte Alkoholkonzentration Pektin in den gleichen Quellzustand versetzt wird, wie durch eine bestimmte Zuckerkonzentration. Bei Lösungen aus Trockenpektin muß man der Lösung 0,8—1% Wein- oder Milchsäure zusetzen. Zur Ausführung gibt

[1]) Chem. Ztg. **57**, 234 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **100**, 227 (1935). — [3]) Analyst **58**, 397 (1933). — [4]) Ztschrft. d. Vereins deutsch. Zuck.-Ind. **83**, 390 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1268 (1933). — [5]) Chem. Ztg. **57**, 256 (1933).

man 60 *ccm* Pektinlösung in graduierte Reagensgläser, vermischt sie mit 20 *ccm* 95%igem Alkohol und stellt sie in schmelzendes Eis. Bei guten Proben ist der Inhalt innerhalb 1 Stunde fest geliert und die Masse hält sich wochenlang, bei schlechteren Proben ist der Inhalt stückig oder klumpig und bei minderwertigen breiig oder flüssig. Es ist auch möglich, den Alkoholzusatz bis auf 18 *ccm* herabzusetzen.

E. Deér jun.[1]) gibt eine Übersicht über von ihm untersuchte Himbeersirupe, die teils im Großbetrieb, teils im Apothekenlaboratorium hergestellt waren. Angestellt wurden verschiedene Farbreaktionen, wobei die nicht in Großbetrieben hergestellten Sirupe sich gleichmäßig verhielten, während die übrigen abweichende Reaktionen gaben. Deér ist der Ansicht, daß derartige Sirupe zu beanstanden sind, und sieht die Ursachen darin, daß in Großbetrieben zur Gärung usw. Holzbottiche gebraucht werden.

J. F. Snell, L. Skazin, H. J. Atkinson und G. H. Findlay[2]) haben gemeinsam mit anderen Chemikern festgestellt, daß Ahornsirupe mit 65% Trockenmasse sich bei refraktometrischer Kontrolle besser herstellen lassen als bei Beobachtung der Siedetemperatur. Zur Filtration sollen nur Filter verwendet werden, die in 5 Minuten mindestens 100 *ccm* heißen Sirup filtrieren. Bei Lösungen mit 25% Trockenmasse ist die elektrische Leitfähigkeit die konstanteste Kennzahl. Übereinstimmende Resultate bei der Bleiessigfällung wurden mit einem Reagens erhalten, welches aus bei 650—670° aktivierter Bleiglätte und n-Bleiacetatlösung bestand. Bei echter Ware zeigten der Gehalt und die Alkalität der löslichen Asche die geringsten Schwankungen.

W. Dehio.

**Zur Untersuchung von vernierten Konservendosen** ist von H. Serger und H. Schmalbruch[3]) eine neue Methode ausgearbeitet worden, die auf der Messung der Wechselstromwiderstände beruht. Schaltet man eine Dose, die mit einer leitenden Flüssigkeit gefüllt ist, in einen Stromkreis (Wechselstrom), so wirkt sie als Widerstand, der bei blanken verzinnten Dosen nur von der Leitfähigkeit der Flüssigkeit und der Größe der Innenelektrode abhängt. Bei vernierten Dosen setzt sich der Widerstand aus dem der Standardlösung, aus dem des Dosenlackes und dem kapazitiven Widerstand der Verzinnung des Innenmantels und des Bodens der Dose, sowie dem der Innenelektrode zusammen.

Bei den Versuchen wurden als Standardlösung 550 *ccm* einer 0,1%igen Chlornatriumlösung verwendet. Der Widerstand der unvernierten Dosen betrug im Mittel 5,5 Ohm, welche Zahl dann als Gütefaktor 1 zu setzen wäre. Nach den an 25 Dosen ausgeführten Versuchen ergab sich ein Mittelwert von 11,3 als Gütefaktor, so daß man wohl für denselben vorläufig die Zahl 10 als Normalwert annehmen kann.

---

[1]) Magyar gyógyszerészt udományi Társaság Értesitöje **9**, 117 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3016 (1933). — [2]) Canad. Journ. Res. **7**, 106 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1211 (1933). — [3]) Konservenind. **19**, 717 (1932).

Zeigt z. B. eine Dose einen Widerstand von 70 Ohm gegen den Widerstandswert von 5,5 Ohm = 1, so würde ihr Gütefaktor = 12,8 betragen. Bei Dosen, die etwa 1 Jahr im Gebrauch gewesen waren, schwankte der Gütefaktor zwischen 3,3 und 4,6. W. Dehio.

## 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

**O. Wehrmann.**

**Bodenuntersuchung**[1]. Einzelne Bestandteile. G. Bouyoucos[2]) beschreibt die Bestimmung des gebundenen Wassers im Boden und die dazugehörige Apparatur. Unter gebundenem Wasser wird die Wassermenge verstanden, die bei 108° während 24 Stunden nicht ausgetrieben ist.

Die Bestimmung wird in einer geeigneten eisernen Apparatur durch Erhitzen auf höhere Temperaturgrade (Mineralboden 800°, Humusboden und Torf 330°) und Auffangen des Destillates in Tetrachlorkohlenstoff in einem besonders fein graduierten engen Meßgefäß vorgenommen. Tetrachlorkohlenstoff erwies sich als besonders geeignet, weil er etwa mit übergehende organische Bestandteile löst oder koaguliert und das Ablesen des Meniskus erleichtert. Die jeweilige Destillationstemperatur wird erzeugt in einer elektrisch geheizten Muffel.

Die Methodik hat eine größere Bedeutung, da durch Feststellung des gebundenen Wassers die Bestimmung der organischen Substanz im Boden durch Ermittlung des Glührückstandes, der sonst das gebundene Wasser als unbekannten Faktor einschloß, bedeutend exakter gestaltet wird.

Über die Alkoholmethode zur Wasser-Bestimmung in natürlichen Bodenproben und in künstlichen Bodengemischen berichtet E. H. Reinau[3]). Für Massenuntersuchungen erwies sich das Verfahren als hinreichend genau. Bei Böden mit viel alkohollöslichen Salzen ergeben sich größere Abweichungen.

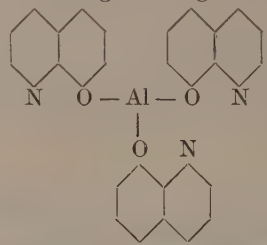
W. M. Shaw[4]) macht einen Abänderungsvorschlag für das übliche Vorgehen bei der Bestimmung der Carbonatkohlensäure im Boden. Um zu vermeiden, daß beim Austreiben des Kohlendioxyds mit Salzsäure unter Luftdurchgang aus der organischen Substanz durch Oxydation etwas $CO_2$ gebildet wird (selbst bei Zimmertemperatur geht diese Reaktion vor sich), wird ein Zusatz von reduzierenden Stoffen, wie $FeCl_2$ und $SnCl_2$, empfohlen. Bei Beobachtung dieser Vorsicht liefern selbst Bestimmungen bei Siedetemperatur einwandfreie Werte.

Zu etwa gleichen Vorstellungen kommt C. J. Schollenberger[5]), der ebenfalls bei dieser Bestimmung eine reduzierende Atmosphäre durch Zusatz von $FeCl_2$ schafft, höhere Temperaturen durch Anwendung eines

[1]) Fortsetzung des Berichtes in Heft 5/6 dieses Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **101**, 222 (1935). — [2]) Soil Science **34**, Nr. 4, 259 (1932). — [3]) Fortschr. d. Landw. **7**, 198 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3217 (1932). — [4]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **14**, 283 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2202 (1931). — [5]) Soil Science **30**, Nr. 4 (1930).

Vakuums vermeidet und zum Freimachen des Kohlendioxyds aus den Carbonaten eine stark verdünnte Säure verwendet.

E. Jung[1]) hat an einer Reihe von Analysen die Bestimmung des Aluminiums mit Hilfe von 8-Oxychinolin nach R. Berg[2]) und E. Schwarz von Bergkampf[3]) erprobt. Das 8-Oxychinolin bildet mit einigen zwei- und dreiwertigen Metallen vier-, bezw. sechszählige Komplexverbindungen. Die entsprechende Al-Verbindung hat folgende Struktur:



Der Phenolwasserstoff von drei Molekülen 8-Oxychinolin wird also durch ein Atom Al ersetzt, gleichzeitig bestehen Nebenvalenzbindungen von Metall zum Stickstoff.

Das gebildete Komplexsalz ist in schwach saurer sowie schwach alkalischer Lösung durchaus beständig. Es entsteht sogar auf Grund seines geringen Löslichkeitsproduktes noch durch Fällung aus weinsaurer Lösung, in der das Aluminium als Salz in komplexer Bindung an Weinsäure vorliegt. Diese Tatsache ist deshalb wichtig, weil die Trennung von Eisen, Titan und Aluminium die umständliche Zerstörung der Weinsäure in diesem Falle nicht nötig macht. Mäßige Mengen von Phosphorsäure stören bei Fällung des Aluminiums aus einer ammoniakalischen Weinsäurelösung nicht, da das Löslichkeitsprodukt von $AlPO_4$ auf Grund der komplexen Bindung des Aluminiums an Weinsäure nicht erreicht wird.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht folgendermaßen. Fällungsreagens: 8 *g* 8-Oxychinolin in 12 *g* Eisessig auflösen, auf 100 auffüllen (das 8-Oxychinolin ist in Essigsäure leichter löslich als in Wasser). Die Fällung wird vorgenommen in weinsäurehaltiger, ammoniakalischer Lösung. Das beste Verhältnis ist 0,05 *g* Al/500 *ccm* Lösung. Vor der Fällung ist auf 70° zu erwärmen; die Hauptmenge des Fällungsmittels wird in einem Guß zugesetzt; anschließend wird ½ Minute gerührt. Der entstehende Niederschlag ist gelblichgrün. Dann wird weiter von der 8-Oxychinolinlösung hinzugesetzt bis zum Endpunkt der Reaktion, der dadurch kenntlich wird, daß die überstehende Flüssigkeit einen orangegelben Farbton annimmt. Ein größerer Überschuß des Fällungsmittels ist zu vermeiden, da beim Abkühlen Oxychinolinacetat leicht ausgeschieden wird und durch Auswaschen mit heißem Wasser wieder entfernt werden müßte.

Die Bestimmung des Aluminiumoxychinolin-Niederschlages wird

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **26**, 1 (1932). — [2]) Diese Ztschrft. **71**, 369 (1927). — [3]) Diese Ztschrft. **83**, 345 (1930).

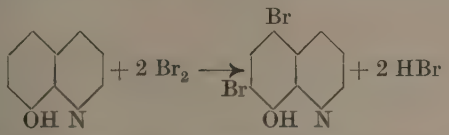
gewichtsmäßig vorgenommen nach Filtration in einen Berliner Porzellan-Filtertiegel A 2 und Nachwaschen mit heißem Wasser von ungefähr 70°, bis das Filtrat farblos abläuft. Getrocknet wird bei 110° bis zur Gewichtskonstanz.

Maßanalytisch kann die Bestimmung durch bromometrische Titration des durch Al gebundenen Oxychinolinrestes durchgeführt werden. Angaben darüber finden sich bei H. Biltz und W. Biltz[1]) und bei K. Nehring[2]). Einige vom Verfasser angegebene Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung zwischen der Bestimmung mit 8-Oxychinolin und dem üblichen Verfahren durch Fällung mit $NH_4OH$. Auch für die Mineralanalyse und speziell die chemische Bodenanalyse erwies sich die Bestimmung mit 8-Oxychinolin als geeignet.

K. Nehring[2]) benutzt ebenfalls o-Oxychinolin zur Bestimmung des Magnesiums. Die übliche Mg-Bestimmung durch Fällung als Magnesium-Ammoniumphosphat und Wägung als $Mg_2P_2O_7$ hat neben anderen Schwierigkeiten vor allem den Nachteil, daß der gefällte Niederschlag vor der Filtration einige Zeit stehen muß. Aus diesem Grunde erschien es angebracht, nach einem anderen, schneller durchführbaren Verfahren zu suchen. Als geeignet erschien die Fällung mit o-Oxychinolin, das mit Mg sowohl wie mit anderen Metallen (Cu, Zn, Cd, Bi, Al, FeIII, Mn, Ni, Co, Ca) schwerlösliche Verbindungen bildet.

Die o-Oxychinolin-Metallverbindungen fallen im allgemeinen gut krystallin aus und lassen sich schnell filtrieren. Die quantitative Bestimmung kann gravimetrisch durch Wägen des getrockneten Niederschlages oder durch Glühen bis zum Metalloxyd nach Zusatz von Oxalsäure vorgenommen werden. Titrimetrisch erfolgt sie durch Titration mit Kaliumbromatlösung nach Zusatz von KBr.

Das o-Oxychinolin bildet mit Brom sehr leicht ein Dibrom-Substitutionsprodukt:




Der Überschuß an Brom wird erkannt durch Zerstörung von einigen Tropfen Methylrotlösung; nach Zusatz von Jodkalium und Stärke wird mit Thiosulfat zurücktitriert.

Arbeitstechnisch hat sich folgender Weg bewährt:

Zur Mg-Lösung gibt man 15 *ccm* 2 n-$NH_4Cl$-Lösung und 10 *ccm* 2 n-$NH_4OH$-Lösung hinzu und erwärmt auf 75°; dann erfolgt tropfenweiser Zusatz von alkoholischer o-Oxychinolin-Lösung (4%ig) im Überschuß. Es wird zum Sieden erhitzt, nach 15–20 Minuten filtriert, der Niederschlag mit heißem Wasser, das etwas Ammoniak enthält, ausgewaschen. Für die direkte Wägung der Magnesiumchinolin-Verbindung ist die

[1]) H. Biltz und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen S. 127 (1930). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A 21, 300 (1931).

Filtration in einen Glasfiltertiegel zu empfehlen. Getrocknet wird 1—2 Stunden bei 140°. Der Umrechnungsfaktor für Mg = 0,0778.

Für die Titration wird am einfachsten durch ein Wattefilter filtriert, der Niederschlag ausgewaschen und auf dem Filter mit heißer Salzsäure (10%ig) gelöst. Nach dem Erkalten werden 0,5 *g* KBr und einige Tropfen Methylrotlösung zugesetzt. Die Titration erfolgt mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung. Durch freiwerdendes Brom wird der Indikator zerstört, und es tritt Umschlag nach Gelb ein. Da dieser Punkt naturgemäß nicht scharf sein kann, wird der Überschuß an Bromatlösung mit Thiosulfat nach Zusatz von Jodkalium und Stärke zurücktitriert (1 *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung = 0,304 *mg* Mg).

Unter Umständen ist es nicht einmal erforderlich, etwa vorhandene Calciumverbindungen vorher zu entfernen. Es genügt, das Calcium mit Oxalsäure in essigsaurer Lösung zu fällen, dann die o-Oxychinolinlösung hinzuzusetzen und heiß mit Ammoniak zu übersättigen. Der Calciumoxalatniederschlag wird zusammen mit der Magnesiumoxychinolinverbindung abfiltriert; die weitere Verarbeitung erfolgt titrimetrisch, da das Oxalat die Bestimmung nicht stört.

Vergleichende Untersuchungen der verschiedenen Verfahren ergeben gute Übereinstimmung. Abschließend wird auf die Zusammenstellung von R. Berg[1]) hingewiesen, in der weitere Anwendungsmöglichkeiten des o-Oxychinolins in der analytischen Praxis mitgeteilt werden.

S. Katakousinos und A. Papadimitriou[2]) finden, daß die Fällung des Kaliums bei Bestimmung als $NaK_2Co(NO_2)_6 . H_2O$ nicht nur durch Alkoholzusatz beschleunigt wird, sondern, daß eine alkoholische Lösung (gleiche Teile Wasser und Alkohol) die Löslichkeit des Kobaltkomplexsalzes bedeutend herabsetzt. Die Löslichkeit des Natriumkaliumhexanitritokobaltiates betrug in der üblichen essigsauren Lösung 1:40000, in Mischungen von gleichen Raumteilen Alkohol und Wasser dagegen 1:70000.

Durch geeignete Fällung des Kaliums in alkoholischer Lösung läßt sich die quantitative Bestimmung als $NaK_2Co(NO_2)_6 . H_2O$ mit bedeutend erhöhter Genauigkeit ausführen. Belegzahlen werden angegeben.

P. Pfeffer[3]) schlägt eine Methodik zur Bestimmung des Eisenoxyduls in humushaltigen Böden vor, die die allen übrigen Methoden anhaftenden Fehler vermeidet, die durch den $KMnO_4$-Verbrauch der Humusstoffe bei der Titration und durch die Reduktionswirkung der Humusstoffe auf die Ferriverbindungen entstehen. Einzelheiten ergeben sich aus dem Original.

In einer anderen Arbeit stellt der gleiche Verfasser[4]) durch Vergleichsuntersuchungen fest, daß von den Methoden zur Trennung der Sesquioxyde von den Erdalkalien die Ammoniakmethode wegen der

[1]) Diese Ztschrft. **70**, 341 (1927); **71**, 23, 321, 369 (1927); **72**, 177 (1927); **76**, 191 (1929). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **26**, 166 (1932). — [3]) Mitt. Laborat. Preuß. Geolog. Landesanstalt Nr. 15, 35 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2505 (1932). — [4]) Mitt. Laborat. Preuß. Geolog. Landesanstalt Nr. 15, 3 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2885 (1932).

besseren Filtrierbarkeit der Niederschläge den Vorzug verdient. Ist auf Grund des Vorhandenseins größerer Mengen Mangan die basische Acetatfällung nicht zu umgehen, empfiehlt sich die Verwendung von Ammonacetat, da die Bestimmung der Alkalien durch Verwendung dieses Salzes nicht unterbunden wird.

I. N. Antipov-Karatajev und V. N. Filippova[1]) veröffentlichen eine Arbeit über die Frage, ob es möglich ist, die Bestimmung der organischen Substanz und die Bestimmung des Gesamtstickstoffs in einem Gang vorzunehmen.

Da auf Grund von Literaturangaben bei der Verbrennung der organischen Substanz im Boden unter Verwendung von konz. Lösungen von Chromschwefelsäure N-Verluste zu erwarten waren, wurde untersucht, ob diese Verluste bei Anwendung von verd. Lösungen nach Knop zu vermeiden seien. Es würde sich dann ein kombiniertes Verfahren ergeben für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs und der organischen Substanz in einem Arbeitsgang und in einer Probe. Die Bestimmung nach Kjeldahl wurde vorgenommen wie folgt:

Die Bodeneinwage ist so gewählt, daß mindestens 5 *ccm* 0,1 n-$H_2SO_4$ zur $NH_3$-Bindung notwendig sind. Zum Aufschluß wurden verwendet 25 *ccm* konz. Schwefelsäure, 10 *g* $K_2SO_4$ und 0,5 *g* $CuSO_4$. Die Bestimmung nach Knop wurde in der Weise getätigt, daß zur Bodeneinwage in einem Kolben, der der $CO_2$-Bestimmungsapparatur angepaßt war, 50 *ccm* verd. Schwefelsäure (1:1) und 10 *g* Chromsäure (50%) hinzugefügt wurden. Bei schwachem Erwärmen wurde die Oxydation der Hauptmenge des Humus durchgeführt unter Steigerung der Temperatur gegen Ende der $CO_2$-Bildung bis zum Sieden. Nach Luftdurchsaugen wurde das Kohlendioxyd in den Adsorptionsröhren über Natronkalk aufgefangen und bestimmt. Das im Reaktionskolben hinterbleibende Gemisch wurde mit 50%iger Natronlauge alkalisch gemacht, mit etwas Zinkstaub versetzt und der Ammoniakdestillation unterworfen.

Aus dem Vergleich der so gefundenen Zahlen mit den nach Kjeldahl ermittelten kann geschlossen werden, daß die angegebene kombinierte Methode zur Humus- und N-Bestimmung durchaus geeignet ist, die Bestimmung nach Kjeldahl in den für die technische Analyse üblichen Genauigkeitsgrenzen zu ersetzen.

N. Bengtsson[2]) hält auf Grund seiner Untersuchungen nur die Rothamstedmethode und ein eigenes, an diese Methode angelehntes Verfahren zur Bestimmung des Nitratstickstoffs im Boden und Dünger für einwandfrei. In Stalldüngerextrakten erwies sich nur die vom Verfasser modifizierte Rothamstedmethode als brauchbar.

Über die verschiedensten Verfahren zur Bestimmung von Nitrat- und Nitritstickstoff im Boden haben G. S. Fraps und A. J. Sterges[3])

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **24**, 354 (1932). — [2]) Kungl. Landtbruks-Akad. Handlingar Tidskr. **71**, 620; Medd. Centralanst. Forsoksväsenet Jordbruksområdet **415**, Nr. 58 d. Bakteriol. Abt. Stockholm; durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3461 (1932). — [3]) Texas Agricult. Experiment Station, Bul. Nr. 439 (1931).

gearbeitet. Die Veröffentlichung bietet reichlich viel Einzelheiten, so daß auf das Original verwiesen werden muß.

A. Němec und Anna Koppová[1]) versuchen auf colorimetrischem Wege durch Bestimmung des Ammoniak- und Nitratstickstoffs in frischen, lufttrockenen Bodenproben die Menge des von Pflanzen aufnehmbaren Stickstoffs im Boden zu bestimmen und somit Schlüsse auf die Stickstoffbedürftigkeit der Böden zu ziehen. Nach den bisherigen Ergebnissen kann vermutet werden, daß die Grenzzahl, die bedürftige und nichtbedürftige Böden trennt, 75 *mg* N (wasserlöslicher Ammoniak- und Nitratstickstoff) für 1 *kg* Boden beträgt. Es wird betont, daß nur frische Proben verwendet werden dürfen. Ältere, längere Zeit gelagerte Proben zeigen keine Beziehungen. O. Wehrmann.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

## 3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

**W. Dehio.**

**Untersuchung weingeisthaltiger pharmazeutischer Präparate.** In einer größeren Arbeit hat Walter Meyer[2]) darauf aufmerksam gemacht, daß verschiedene spirituöse Heilmittel der billigen Herstellung wegen aus einem Alkohol hergestellt werden, der mit Ricinusöl und Lauge unvollständig denaturiert worden ist. Da es sich dabei meist um seifenhaltige spirituöse Heilmittel handelt, so ist der Nachweis des Denaturationsmittels insofern schwierig, als sich der abdestillierte Alkohol meist als rein erweist; da das Arzneibuch weder Normen für den Fettsäuregehalt derartiger Präparate festsetzt, noch eine bestimmte Refraktion der abgeschiedenen Fettsäuren vorschreibt, so kann eine derartige Verwendung denaturierten Alkohols leicht übersehen werden. Bei der Untersuchung wurde zuerst, nach Verdünnung des Präparates und Abscheidung der Fettsäuren, der Alkohol abdestilliert und auf die verschiedenen Denaturierungsmittel geprüft. Hierbei zeigte sich, daß Proben, die Äthyläther enthielten, im Destillat mit Pyrogallol und Schwefelsäure eine positive Reaktion auf Phthalsäurediäthylester gaben. Meyer macht darauf aufmerksam, daß diese Reaktion auch mit absolut reinen Vergleichsproben eintrat und nach seiner Ansicht auf Oxydationsprodukte im Äther zurückzuführen ist. Im Destillationsrückstand wurden dann die Fettsäuren mit Petroläther, Trichloräthylen oder Äthyläther aufgenommen, die Lösungen über Natriumsulfat getrocknet. Man destillierte das Lösungsmittel ab und brachte den Rückstand zur Wägung. Der Rest des Destillationsrückstandes wurde dann noch auf Pyridine geprüft. Die Probe auf Ricinusfettsäuren wurde qualitativ in der Weise ausgeführt, daß 5—10 *g* der Fettsäuren, nach der Reinigung, durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad am Rückflußkühler verseift wurden. Die Lösung wurde unter größter Vorsicht zur Trockne eingedampft, die trockene Seife mit dem gleichen Gewicht fein gepulverten Kalihydrats in einen Tiegel gebracht und auf dem

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **23**, 140 (1932). — [2]) Arch. der Pharm. **268**, 358 (1930).

Sandbad unter ständigem Umrühren bis zu Wasserfreiheit und dann weiter bis zum Schmelzen des Kalihydrats und der Bildung weißer Dämpfe erhitzt. Dann nahm man den Tiegel vom Bad und ließ ihn bedeckt langsam erkalten. Nach dem Erkalten zeigte sich beim Abnehmen des Deckels, falls Ricinusfettsäuren vorhanden waren, der charakteristische Geruch von Octylalkohol. Eine weitere Probe, die nur angewendet werden kann, wenn das Fettsäuregemisch selbst keine starke Färbung zeigt, ist folgende: Man erwärmt 1 *g* des Gemisches einige Zeit auf dem Wasserbad und gibt in die Mitte etwas Antimontrichlorid; es bildet sich eine orangegelbe bis braungelbe harzige Masse; gibt man dann etwas Chloralhydrat zu und erwärmt weiter, so bildet sich bei mindestens 8% Ricinusfettsäuren ein blaugrüner Fleck

Sollen die Ricinusfettsäuren quantitativ bestimmt werden, so ist das Fettsäuregemisch unbedingt von etwaigen Beimengungen wie Campher, Terpentinöl, ätherischen Ölen u. a. zu befreien. Dazu hat sich Meyer mit Vorteil der fraktionierten Destillation mit dem Siedeaufsatz nach Henry Vigreux[1]) bedient, wobei er sich nach dem Verfahren der Reichsmonopolverwaltung richtete. Der Gesamtalkaligehalt wurde durch Einengen und Veraschen einer bestimmten Menge der Substanz, durch Lösen der Asche im Wasser und Titrieren der Lösung mit 0,1 n-Säure ermittelt.

Zuletzt macht Meyer noch darauf aufmerksam, daß das Arzneibuch für Sapo calinus ein Leinöl mit etwa 93% Fettsäuregehalt und für Liquor cresoli saponatus ein solches mit 83% Fettsäuregehalt vorschreibt.

In einer weiteren Arbeit gibt Walter Meyer[2]) eine Untersuchung verschiedener seifenhaltiger Spirituspräparate bekannt. Er stellt dabei das Aussehen und die Dichte fest, führt die Phenolphthaleinprobe zum Nachweis von freiem Alkali aus und ermittelt den Fettsäuregehalt, das Aussehen der Fettsäuren und deren Jodzahl. Da die erhaltenen Werte in den Tabellen mit solchen von ihm selbst hergestellter Präparate verglichen werden, so sieht man, wie wünschenswert es wäre, wenn für diese Präparate vom Arzneibuch auch bestimmte Normen vorgeschrieben würden. Ein Opodeldok z. B., der sonst dem Arzneibuch entsprach, dessen Fettsäuren aber eine Jodzahl von 198 aufwiesen, kann selbstverständlich nicht aus Olivenöl hergestellt worden sein.

In einer Anzahl von Spirituspräparaten haben T. Kariyone und K. Ohkura[3]) die Bestimmung der Hauptbestandteile ausgeführt. Zur Ätherbestimmung in Spir. aeth. schütteln sie 5 *ccm* mit 8 *ccm* 25%iger Calciumchloridlösung und messen die Ätherschicht. Zur Ölbestimmung in verschiedenen Spirituosen werden 20 *ccm* mit gesättigter Kochsalzlösung im Cassiakolben von 100 *ccm* geschüttelt; das ausgeschiedene Öl wird gemessen. Die Campherbestimmung im Campherspiritus wird durch Ermittelung der optischen Drehung ausgeführt, wobei für natürlichen

[1]) Chem. Ztg. **28**, 686 (1904). — [2]) Chem. Ztg. **55**, 518 (1931). — [3]) Journ. pharm. Soc. Japan **53**, 46 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3994 (1933).

Campher in etwa 10%iger alkoholischer Lösung die spezifische Drehung 37,77° betragen soll. Beim Nachweis von Methylalkohol verwerfen sie die ersten 2 *ccm* des Destillates und verwenden erst die nächsten 2 *ccm*. Bei Jodtinktur muß das Jod vor der Destillation durch 0,5 *g* Zinkstaub gebunden werden, während bei Spir. Ammonii aromat. das Ammoncarbonat vor der Destillation durch Ansäuern mit Schwefelsäure entfernt wird.

Zum Nachweis des Methanols in Spirituspräparaten gibt H. Patzsch[1]) eine Methode an. Je nach der Zusammensetzung des Präparates wird zuerst das Ammoniak mit Säure gebunden oder vorhandene Seife gespalten, freie Säure wird durch Alkali gebunden; ätherische Öle werden durch Aussalzen oder Ausäthern entfernt, vorhandener Campher wird durch Wasserzusatz abgeschieden. Dann werden 5 *ccm* unter guter Kühlung abdestilliert; das Destillat wird mit 35 *ccm* Wasser gemischt. Jetzt versetzt man 5 *ccm* dieser Mischung mit 2 Tropfen 25%iger Phosphorsäure und 25 Tropfen 2%iger Permanganatlösung, schüttelt gut durch und läßt eine Viertelstunde stehen. Hierauf versetzt man die Flüssigkeit mit 2 Tropfen 10%iger Oxalsäurelösung und 5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure, schüttelt um und sieht, ob die Flüssigkeit wasserhell und klar wird. Sollte das nicht der Fall sein, so werden noch 1—2 Tropfen der Oxalsäurelösung zugesetzt. Zu der wasserhellen und klaren Flüssigkeit gibt man 5 *ccm* ebenso helle und klare fuchsinschweflige Säure hinzu. Bei Gegenwart von Methylalkohol tritt nach spätestens ¼ Stunde eine blauviolette Färbung ein. Zur Kontrolle kann man mit dem Rest der ursprünglichen Destillat-Wasser Mischung nach Zugabe von 1 Tropfen Methylalkohol ebenso, wie oben gesagt, verfahren. Die fuchsinschweflige Säure stellt Patzsch her, indem er 1 *g* Fuchsin in 500 *ccm* Wasser auf dem Wasserbad löst und nach dem Abkühlen eine Lösung von 6 *g* frischem Sulfit ($Na_2SO_3 . 7\ H_2O$) in 30 *ccm* Wasser zusetzt, einige Zeit stehen läßt, dann 10 *ccm* 25%ige Salzsäure zugibt und mit Wasser zum Liter auffüllt. Eine etwaige Färbung der Lösung kann durch Filtration über Tierkohle entfernt werden. Die Lösung muß wasserklar sein, vor Licht geschützt aufbewahrt werden und darf beim Gebrauch nicht jünger als 3 Wochen und auch nicht älter als 1 Jahr sein.

Zu dieser Methode von H. Patzsch bemerkt Berg[2]), daß dieselbe Methode auf der Station für Wein- und Spirituosenuntersuchung des Hygienischen Staatsinstituts Hamburg angewendet wird, nur daß dort eine 3%ige Permanganatlösung gebraucht wird und nicht 2, sondern 12 Tropfen Oxalsäurelösung zugesetzt werden und auch die Zugabe von Schwefelsäure erst nach der Lösung des Niederschlags durch Oxalsäure erfolgt.

H. Jeglinski[3]) bemerkt ebenfalls zu diesem Verfahren, daß die Farbreaktion durch Methylalkohol je nach dem vorhandenen Alkoholgehalt verstärkt wird. Eine colorimetrische quantitative Bestimmung

[1]) Pharm. Ztg. **77**, 1191 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3224 (1933). — [2]) Pharm. Ztg. **77**, 1262 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3224 (1933). — [3]) Pharm. Ztg. **78**, 77 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3225 (1933).

darf daher nicht mit methylhaltigem Alkohol beliebiger Konzentration erfolgen, sondern Vergleichlösung und zu untersuchende Lösung müssen im Alkoholgehalt möglichst übereinstimmen.

Walter Meyer[1]) schlägt zum Methylalkoholnachweis das Verfahren von G. Fendler und C. Mannich[2]) mit Morphin als Reagens vor, da diese Methode viel empfindlicher als die vom D. A. B. 6 vorgeschriebene ist.

Zur Untersuchung und Beurteilung von Liquor formaldehydi saponatus D. A. B. 5 macht Walter Meyer[3]) genauere Angaben, und zwar besonders über die Prüfung des zur Herstellung verwendeten Alkohols. Zuerst gibt er eine Übersicht über die spezifischen Gewichte von mit Äthyl-, Methyl- und Isopropylalkohol, sowie von ganz ohne Alkohol oder durch Ersatz desselben mit Wasser hergestellten Proben. Die Dichten der mit den verschiedenen Alkoholen hergestellten Proben weisen untereinander keine großen Unterschiede auf, während die mit Wasser hergestellten Proben Dichten von 1,02—1,03 besaßen.

Zur Abtrennung, quantitativen Bestimmung und qualitativen Untersuchung des Alkohols verdünnt man 100 *ccm* der Formaldehydseifenlösung mit 150 *ccm* Wasser und etwa 60 *ccm* 50%iger Chlorcalciumlösung, filtriert, wäscht nach und gibt zu dem Filtrat nebst Waschwasser 50 *ccm* 50%iger Natriumbisulfitlösung. Dann läßt man die Mischung etwa 5 Stunden in einem gut verschlossenen Kolben stehen, neutralisiert sie mit Lauge gegen Phenolphthalein und entfernt das Lavendelöl durch Zusatz von Tierkohle. Hierauf filtriert man nochmals, wäscht den Niederschlag gut aus und destilliert von dem mit dem Waschwasser vereinigten klaren Filtrat vorsichtig bei guter Kühlung etwa 50 *ccm* in eine gewogene Vorlage ab, bringt das Destillat auf genau 50 *g* und stellt das spezifische Gewicht fest. Den Alkohol entnimmt man der Tabelle von C. Windisch und dividiert die gefundene Zahl durch 2. Die so erhaltenen Werte für Gew.-% Alkohol sind wohl nicht ganz genau, da noch Aceton, Aldehyde u. a. in dem Destillat vorhanden sein können. Außerdem muß noch ein Abzug von 2% für stets vorhandenen Methylalkohol vorgenommen werden. So wurden 7—8,2 Gew.-% Alkohol gefunden. In den zuerst übergehenden Anteilen des Destillates kann man schon degustativ erkennen, ob es sich um Äthyl- oder Isopropylalkohol handelt. Dann prüft man zuerst in einem Teil des Destillates auf Aceton, in einem anderen Teil oxydiert man zuerst mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat den Isopropylalkohol und teilt die Lösung dann in drei Teile, von denen der eine mit Ammoniak, Chlorammonium und Nitroprussidnatrium, der zweite mit Lauge, Nitroprussidnatrium und Essigsäure nach Legal auf Aceton geprüft wird; den dritten versetzt man vorher, zur Bindung des Acetaldehyds, mit Ammoniak, läßt ihn 3 Stunden stehen und prüft ihn sodann ebenfalls nach Legal. In einem anderen Teil des Destillates kann man ohne vorherige Oxydation mit m-Nitrobenzaldehyd direkt auf Isopropylalkohol prüfen.

[1]) Pharm. Ztg. 77, 1263 (1932); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 3224 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. 48, 310 (1909). — [3]) Pharm. Zentralhalle 72, 529 (1931).

Den Methylalkohol bestimmt man nach Oxydation mit Permanganat colorimetrisch mit Morphin-Schwefelsäure.

Zur Prüfung auf Äthylalkohol kann man einen Teil des Destillates mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganat oxydieren, mit Thiosulfat entfärben und mit verdünnter Fuchsinlösung prüfen; bei Gegenwart von Äthylalkohol tritt zuerst eine violette Färbung auf, die dann in Blau übergeht. Diese Färbungen sind aber nur dann für Äthylalkohol beweisend, wenn sie in kürzerer Zeit auftreten. denn nach etwa 20 Minuten treten in jedem Fall Mißfärbungen auf. Ebenso läßt sich natürlich auch die Jodoformprobe anwenden.

Eine für den praktischen Apotheker vereinfachte Durchführung der Untersuchung, die natürlich keine genaue Weingeistbestimmung gestattet, läßt sich in der Art ausführen, daß man 25 *ccm* der Formaldehydseifenlösung mit 25 *ccm* Wasser und 20 *ccm* 50%iger Calciumchloridlösung versetzt, filtriert und wie oben destilliert, um dann mit dem Destillat die Prüfungen auf die verschiedenen Alkohole auszuführen.

Formalinseifenlösungen prüft L. Nobili[1]) in der Weise auf Harzseifen, daß er 50 *ccm* der Probe mit 30%iger Chlornatriumlösung aufkocht, dann die Seife mit Wasser auswäscht und trocknet. 10 *g* der Trockenseife werden in warmem Wasser gelöst, im Scheidetrichter mit 2%iger Schwefelsäure zersetzt und mit Petroläther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Petroläthers wird der Rückstand in Essigsäureanhydrid gelöst und mit Schwefelsäure (D 1,53) versetzt. Eine verschwindende Rotviolettfärbung zeigt Harz an. Zur Bestimmung des Formalingehaltes fällt man aus 100 *ccm* der Seifenlösung die Seife mit Bariumchlorid vollständig, läßt einige Stunden stehen und filtriert. 50 *ccm* des Filtrates werden neutralisiert und nach Zusatz von 40 *ccm* n-Lauge und 40 *ccm* neutraler 3%iger Wasserstoffperoxydlösung 25 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, mit Wasser verdünnt und mit n-Schwefelsäure gegen Phenolphthalein titriert. Die Berechnung geschieht nach der Gleichung: $HCHO + H_2O_2 + NaOH = HCOONa + 2\,H_2O$.

Zur Herstellung von Formalinseifenlösung schlägt J. Büchi[2]) vor, der klaren Seifenlösung das Formalin zuzusetzen, da sonst nach der Vorschrift des D.A.B. 6 Verluste entstehen, die bis zu 6% betragen können. Zur Bestimmung des Formalins einer 4—6%igen alkoholischen Lösung schlägt er die Anwendung der Sulfitmethode vor. 25 *ccm* der genau gewogenen und auf 100 *ccm* aufgefüllten Lösung werden mit 3 Tropfen Thymolphthalein versetzt und mit n-Lauge neutralisiert; weiter verfährt man wie bei der Formalinbestimmung in Seifenlösung. Im übrigen sei auf die frühere Arbeit von J. Büchi[3]) verwiesen.

Erwähnt sei auch noch, daß nach Walter Meyer[4]) öfter zur Herstellung von Kresolseifenlösung Mischungen von Tran mit Leinöl verwendet werden. Bei der Untersuchung besitzen solche Seifenlösungen

[1]) Boll. Chim. Farm. **72**, 681 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3736 (1933). — [2]) Pharm. Ztg. **76**, 1063 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1276 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 304 (1934). — [4]) Chem. Ztg. **53**, 43 (1929).

den vorgeschriebenen Kresolgehalt und entsprechen anscheinend den vom D.A.B. 6 gestellten Forderungen, während sie in Wirklichkeit eine minderwertige Ware darstellen. Zur schnellen Orientierung schlägt Meyer folgende Probe vor: 3 Teile Kresolseifenlösung übergießt man in einem Becherglas mit 7 Teilen kochendem Wasser und rührt gut um. Reine Kresolseifen dürfen dabei sofort oder innerhalb 3 Minuten keinen unangenehmen Trangeruch aufweisen, sondern sollen nur den Kresol- und Laugengeruch besitzen.

Zur Campherbestimmung in Campherspiritus eignet sich nach M. Ruszkowski[1]) am besten die Hydroxylaminmethode. Die auch auf diesem Prinzip beruhende Methode von J. Bougault und Bl. Leroy[2]) liefert insofern ungenaue Werte, als sich bei ihrer Ausführungsform etwas Campher verflüchtigt. Deshalb ist bei dem Erwärmen des Campherspiritus mit Hydroxylamin ein Rückflußkühler anzuwenden und wie folgt zu verfahren: 10 *g* Campherspiritus, 1 *g* Hydroxylamin-Chlorhydrat, 2 *g* Natriumhydroxyd und 20 *g* Wasser werden 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann neutralisiert man mit Schwefelsäure, schüttelt 3mal mit Äther aus, dampft die ätherische Lösung ein und wägt den nach dem Verdunsten des Äthers erhaltenen Rückstand.

Eine andere Methode geben J. Herzog und H. Tietz[3]), nach welcher sie 98,95—99,1% des verwendeten Camphers in Kontrollversuchen wiedergefunden haben. 15 *g* Campherspiritus wägt man in einem 100 *ccm*-Meßkolben ab, bringt sie von dort in einen 150 *ccm*-Scheidetrichter, spült den Kolben 2mal mit 40 *ccm* Wasser nach, löst den abgeschiedenen Campher in 20 *ccm* Pentan und gibt auch diese Lösung in den Scheidetrichter. Dann setzt man 5 *g* Chlornatrium zu, schüttelt gut durch und läßt die alkoholisch-wäßrige Lösung in den Meßkolben ab, während man das Pentan in einen enghalsigen 250 *ccm*-Rundkolben gibt, der 5 *g* flüssiges Paraffin enthält. Die wäßrig-alkoholische Lösung schüttelt man noch 2mal mit je 10 *ccm* Pentan aus und gibt letzteres jedesmal wieder in den Rundkolben. Aus der alkoholisch-wäßrigen Lösung, die jetzt frei von Campher ist, destilliert man in ein Pyknometer von 50 *ccm* und berechnet den Alkoholgehalt nach Windisch auf 15 *ccm*. Nachdem man den Scheidetrichter noch mit Pentan nachgespült hat, und letzteres gleichfalls in den Rundkolben gegeben hat, destilliert man es vorsichtig ab. Dann erhält man den Kolben noch ½ Stunde auf der Destillationstemperatur und trocknet ihn etwa 2 Tage im Exsiccator, bis der Gewichtsunterschied nach je 4 Stunden weniger als 6—8 *mg* beträgt.

Die von A. B. Lyons[4]) zum Nachweis von Phthalsäurediäthylester in alkoholischen Zubereitungen vorgeschlagene Fluores-

[1]) Sprawozdania Prac Dzialu Chemji Państwowego Zakladu Higjeny Nr. 2 (1929); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 475 (1931). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **8**, 49 (1928); vergl. diese Ztschrft. **87**, 383 (1932). — [3]) Apoth. Ztg. **47**, 1592 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2728 (1933). — [4]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **11**, 262 (1922); durch Chem. Zentrbl. **94**, II, 1260 (1923).

cenzreaktion mit Lauge, Resorcin und Schwefelsäure hat G. Bümming[1]) nachgeprüft und dabei gefunden, daß die Reaktion schon mit den Reagenzien allein eintritt, wenn man diese in der angegebenen Weise aufeinander einwirken läßt. Die Reaktion scheint auf der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure auf das Resorcin zu beruhen, ähnlich der von G. Damm und L. Schreiner[2]) für Zinnchlorür beobachteten, wobei das Resorcin einen in alkalischer Lösung fluorescierenden Stoff bildet.

Zur Gehaltsbestimmung des Spiritus Ammonii aromaticus U. S. P. X., welcher aus 34 *g* Ammoncarbonat in 90 *ccm* Ammoniak und 700 *ccm* Alkohol, sowie Wasser zu 1 *l* besteht und dem 10 *ccm* Citronen- und je 1 *ccm* Muskat- und Lavendelöl zugesetzt werden, hat J. D. Booth[3]) ein genaues Verfahren ausgearbeitet. Man gibt 10 *ccm* des Präparates zu 30 *ccm* 0,5 n-Schwefelsäure, kocht 3 Minuten, titriert dann mit 0,5 n-Lauge zurück und erhält so die Gesamtalkalität; andere 10 *ccm* gibt man zu 30 *ccm* 0,5 n-Lauge und kocht alles Ammoniak fort; nun kühlt man ab und titriert mit 0,5 n-Säure gegen Phenolphthalein zurück (a *ccm*), dann setzt man Methylorange zu und titriert weiter (b *ccm*). Säureverbrauch durch das Carbonat = 2 (b—a). Aus der Differenz gegen die Gesamtalkalität ergibt sich der Gehalt an freiem Ammoniak. Alkohol und Dichte werden in der üblichen Weise bestimmt.

Die Verhinderung der Ätherbestimmung in Tinct. Valerian. aeth. hat W. Zimmermann[4]) näher untersucht. Sie entsteht durch Stoffe, die in einzelnen Baldrianwurzeln enthalten sind, und läßt sich dadurch vermeiden, daß man zu 5 *ccm* der Tinktur 1 *ccm* Äther hinzugibt. Die dann erhaltene Ätherschicht muß 3,6—4,4 *ccm* betragen. W. Dehio.

**Zur quantitativen Bestimmung von reinem Chloroform in Arzneigemischen** benutzt M. Stschigol[5]) die Zersetzung desselben mit alkoholischer Lauge, jedoch unter Zusatz von Toluol oder Xylol, da dabei keine Verluste an Chloroform eintreten. Man gibt etwa 0,15 bis 0,2 *g* der zu untersuchenden Mischung in einen 50 *ccm*-Kolben, setzt 5 *ccm* Toluol oder Xylol zu 25 *ccm* 0,5 n-alkoholischer Kalilauge und erwärmt 1 Stunde am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten führt man die Flüssigkeit in eine Flasche mit eingeschliffenem Stopfen über, spült den Kolben nach, neutralisiert die Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure und bestimmt das Chlor nach Volhard[6]). W. Dehio.

## 4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

**P. Haas.**

**Mikrochemie.** Nachweise und Bestimmungen organischer Bestandteile des tierischen und menschlichen Organismus[7]). Die Reststickstoff- und Harnstoffbestimmung im Vollblut

[1]) Apoth. Ztg. **48**, 615 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1065 (1933). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 555 (1882). — [3]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 429 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 583 (1933). — [4]) Apoth. Ztg. **46**, 374 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 475 (1931). — [5]) Pharm. Zentralhalle **74**, 529 (1933). — [6]) Vergl. M. B. Stschigol, diese Ztschrft. **91**, 182 (1933). — [7]) Fortsetzung des Berichtes in Heft 5/6 dieses Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **101**, 228 (1935).

oder Serum von Friedrich Rappaport[1]) schließt sich zum Teil an Torsten Teorells[2]) $NH_3$-Bestimmung an. Wir übergehen die im Original beschriebenen ersten Ausführungsarten und berichten zuerst über die Rest-N-Bestimmung ohne Destillation[3]): Reagenzien: A. Zur Enteiweißung: 1. 20 *g* wasserfreies Natriumsulfat werden in 1 Liter-Meßkolben gelöst; die Lösung wird nach Zusatz von 69 *ccm* 0,67 n-Schwefelsäure aufgefüllt. 2. Entweder a) Phosphormolybdänsäurereagens: 5 *g* wasserfreies Natriumsulfat und 8,3 *g* Phophormolybdänsäure PMS[4]) werden in rund 200 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wird mit 20 *ccm* 5 n-Natronlauge versetzt und ½ Stunde gekocht. Nach Erkalten setzt man 10,6 *ccm* konz. Schwefelsäure zu und füllt zum Liter auf. Oder b) 2%ige $Na_2WO_4$-Lösung. B. Zur Veraschung: a) Bei PMS-Enteiweißung: 1 *g* PMS wird in rund 50 *ccm* Wasser gelöst. Nach Zusatz von 1 *ccm* Kjeldahllauge wird etwa 20 Minuten gekocht, nach Erkalten werden 33 *ccm* konz. Schwefelsäure zugesetzt. Auffüllen auf 100 *ccm*. b) Bei $Na_2WO_4$-Enteiweißung: 1 *g* Titanhydroxyd wird in rund 50 *ccm* Wasser suspendiert, 1 *ccm* Kjeldahllauge wird zugesetzt; dann wird so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis die aufsteigenden Dämpfe rotes Lackmuspapier nicht mehr bläuen. C. Zur Neutralisation: 1. 27%ige Natronlauge aus NaOH e metallo, in Stücken, Merck. 2. 15 *mg* Methylrot Kahlbaum werden in 10 *ccm* n-Natronlauge gelöst; die Lösung wird mit Wasser zum Liter aufgefüllt. 3. 10%ige Natriumfluorid-Lösung. Durch Mischen von 3 Teilen der Lösung (1), 0,5 Teilen der Lösung (2) und 1,5 Teilen der Lösung (3) wird die unbegrenzt haltbare Gebrauchslösung hergestellt. D. Zur Titration: 1. Pufferlösung. 84,5 *g* Borsäure und 14,6 *g* NaOH (e metallo Merck) werden in etwa 800 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wird 30 Minuten gekocht und nach Erkalten auf 1 *l* gebracht. 2. 20 *g* KBr werden in einem 1 Liter-Meßkolben in 100 *ccm* n-Schwefelsäure gelöst; man setzt 8 *g* Brom (2,5 *ccm*) zu, schüttelt bis zur Lösung und ergänzt mit Wasser zum Liter. Vor Gebrauch werden 20 *ccm* dieser Lösung in einem 100 *ccm*-Meßkölbchen mit n-Natronlauge bis zum Umschlag von Braun in Citronengelb und mit 60 *ccm* Pufferlösung versetzt, dann mit Wasser aufgefüllt. 3. KJ. 4. Salzsäure (1:1). 5. 1%ige Stärkelösung. 6. 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Ausführung: Ein Reagensglas wird mit 5,8 *ccm*[5]) der Lösung A 1 beschickt. Mit Capillarpipette werden 0,2 *ccm* Fingerbeerenblut oder Serum in Lösung A 1 gebracht und sofort mit 2 *ccm* der Lösung A 2a oder A 2b versetzt. Die Mischung stellt man auf 4—5 Minuten in ein Wasserbad von 45°. Ebenso werden zwei bis drei Blindversuche behandelt. Nach Erkalten wird durch Schleicher & Schüll-Filter Nr. 597 (7 *cm*) filtriert. 6 *ccm* des Filtrats und einige Glasperlen kommen in ein Mikro-Kjeldahlkölbchen. Nach PMS-Enteiweißung verascht man mit 2 *ccm* der Lösung B 1, nach $Na_2WO_4$-Enteiweißung mit 2 *ccm* der Lösung B 2.

[1]) Mikrochemie **14**, 49 (1933) (mit A. Glaser). — [2]) a. a. O.; siehe auch P. Artmann und A. Skrabal, diese Ztschrft. **46**, 5 (1907). — [3]) Siehe auch Friedrich Rappaport, Klin. Wochenschrft. **11**, 688 (1932); **12**, 1184 (1933). — [4]) Weiterhin als „PMS" bezeichnet. — [5]) Vollpipette, auf 5,8 und 6 *ccm* markiert.

Im ersten Fall ist die Veraschung nach Verschwinden der Blaufärbung beendet, im zweiten nach Verschwinden der $SO_3$-Dämpfe. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit 2—3 *ccm* Wasser verdünnt und tropfenweise unter Wasserkühlung mit 5 *ccm* der Mischung C 1, 2, 3 versetzt, dann tropfenweise mit C 1 bis zum Umschlag in Braun neutralisiert. Man spült quantitativ in ein Hagedorn-Jensenkölbchen, das 5 *ccm* der gepufferten Hypobromitlösung enthält, und titriert (Lösungen D 3—6). Berechnung: (Leerwert minus Versuch) × 31,1 = Rest-N in *mg*/%. Harnstoffbestimmung[1]): a) In hämolysiertem Blut oder Serum. Reagenzien: 1. Acetatpufferlösung nach Folin: 3,5 *ccm* 15%iger Natriumacetatlösung (mit 1 *ccm* Eisessig in 100 *ccm*) werden mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm* gebracht. 2. 0,1 *g* Urease (1 Tablette Urease Squibb), zerrieben, mit 10 *ccm* Wasser versetzt. 3. Enteiweißungslösung: 1 Teil der 10%igen $Na_2WO_4$-Lösung wird unmittelbar vor Gebrauch mit 1,2 Teilen 0,67 n-Schwefel-säure und 7,8 Teilen dest. Wasser versetzt. 4. Na-Tetraborat: 6 *g* $Na_2B_4O_7$, 1 *g* Na-Tartrat, 2 *ccm* Fehling-Lösung I und 4 *ccm* n-Natronlauge werden in dest. Wasser gelöst und auf 100 *ccm* aufgefüllt. Ausführung: 0,2 *ccm* Fingerbeeren- oder Ohrläppchenblut werden mit Capiliarpipette in ein Probierglas mit 4,8 *ccm* Puffer-Lösung (1) gebracht. 2—3 Kontrollröhrchen erhalten 5 *ccm* der Lösung (1)[2]). Nach Zusatz von je 1 *ccm* der Lösung (2) werden die mit sauberen Korkstöpseln verschlossenen Röhrchen auf 40—45 Minuten in einen 37°-Thermostaten gebracht, nachher setzt man je 6 *ccm* Lösung (3) zu, stellt auf 4—5 Minuten in ein Wasserbad von etwa 40° und filtriert nach Erkalten (Schleicher & Schüll-Filter Nr. 597, 7 *cm*). 9 *ccm* Filtrat werden im nachfolgend beschriebenen Destillationsapparat unter Nachfüllen und Nachwaschen mit 6 *ccm* der Lösung (4) 2mal 4 Minuten destilliert. Während der ersten 4 Minuten taucht das Kühlrohr in die Vorlage (10 *ccm* NaOBr-Lösung). Titration wie vorher. Berechnung: (Leerwert minus Versuch) × 31,1 = Harnstoff-N in *mg*/% (bei 0,01 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung); (Leerwert minus Versuch) × 15,5 gibt dasselbe (bei 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung). Der Destillierapparat[3]) ist eine Modifikation des Apparates von J. K. Parnas und R. Wagner[4]). Oberhalb des Tropfenfängers hält eine Silberwollschicht $H_2S$ zurück. Der Kühler ist nicht aus Metall. Zwischen Dampfentwickler und Kühler ist ein Glasgefäß angeordnet, das zwischen Filterplatten Na-Permutit[5]) und etwas Ag-Wolle enthält. Das Kühlerabwasser umspült und speist gleichzeitig das Gefäß, auf dessen Oberkammer ein T-Ableitungsrohr sitzt, a) zum Dampfentwickler[6]), b) zu einer Abspritzspitze führend. Während des Dämpfens ist unter dem Kühlerende ein Trichter angebracht, dessen Ablauf in den des Sammelgefäßes mündet. (Einzelheiten und Zeichnung im Original.) b) Harnstoffbestimmung

[1]) Siehe auch F. Rappaport und A. Glaser, Klin. Wochenschrft. **11**, 814 (1932). — [2]) Vollpipette, auf 4,8 und 5 *ccm* markiert. — [3]) Bei P. Haack, Wien IX., Garelligasse 4. — [4]) Biochem. Ztschrft. **125**, 253 (1921); vergl. diese Ztschrft. **69**, 315 (1926). — [5]) Für 6 Monate reichend. — [6]) Mit Siedeverzugsröhrchen nach O. Folin und A. Svedberg, Journ. of Biol. Chem. **88**, 77 (1930).

im nicht hämolysierten Blut[1]). Reagenzien: 1. 20 *ccm* einer 10%igen Lösung von wasserfreiem Natriumsulfat werden mit 3,5 *ccm* 15%iger Na-Acetatlösung, die in 100 *ccm* 1 *ccm* Eisessig enthält, gemischt; die Mischung wird im Meßkolben auf 100 *ccm* aufgefüllt. 2. 0,1 *g* Urease (1 Tablette Urease Squibb) wird zerrieben und in 10 *ccm* einer 2%igen $Na_2SO_4$-Lösung unter Schütteln gelöst. 3. Enteiweißungsmittel: Vor Gebrauch werden 10%ige $Na_2WO_4$-Lösung und 0,67 n-Schwefelsäure zu gleichen Teilen gemischt. Alle anderen Reagenzien wie unter a. Arbeitsgang: 0,2 *ccm* Fingerbeerenblut werden wie oben in ein Reagensglas mit 4,8 *ccm* Lösung (1) gebracht; in 2—3 Kontrollröhrchen kommen 5 *ccm* Lösung (1). Nach Zusatz von je 1 *ccm* Lösung (2) werden die mit sauberem Kork verschlossenen Röhrchen 45 Minuten im Thermostaten gehalten und nach Erkalten tropfenweise mit je 2 *ccm* Lösung (3) versetzt. Nach 15 Minuten langem Stehen wird zentrifugiert. 6 *ccm* des Überstehenden (gegebenenfalls filtriert) werden destilliert. Weiter wie a.

Die Blutharnstoffbestimmung von L. Cuny und J. Robert[2]) ist eine Umarbeitung der früheren Methode derselben Verfasser[3]). Über einen Teil dieser Arbeit ist nach einer anderen Quelle bereits berichtet[4]).

Die Verfasser modifizierten auch die Methode von Frank Worthington Allen und James Murray Luck[5]): 1 *ccm* Serum oder Plasma wird mit Tanret-Polonovski-Reagens enteiweißt und 1 *ccm* Zentrifugenflüssigkeit (= 0,2 *ccm* Serum) zur Fällung verwendet. Fällung, Waschungen, Trocknung und Lösung[6]) des Niederschlages erfolgen in einem Zentrifugenspitzglas mit durchlochtem Deckel. Ein Rührstäbchen bleibt bis zum Überspülen in den Titrierkolben darin. Liegt der Harnstoffgehalt über 1 *g/l*, so werden eine etwa 0,66 n(= n/1,5)-$K_2Cr_2O_7$[7]) und $Na_2S_2O_3$-Lösung verwendet. Bei über 2 *g* Harnstoff/Liter wiederholt man die Fällung mit kleinerer Filtratmenge oder man oxydiert mit etwa n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung[8]) und titriert mit 0,07732 n (= n/12,93)-$Na_2S_2O_3$-Lösung (1 *ccm* = 0,04 *mg* Harnstoff).

P. Wenger, Ch. Cimerman und A. Maulbetsch[9]) verkürzen die gravimetrische Xanthydrol-Methode von Maurice Nicloux und Georges Welter[10]) durch Anwendung von Berliner Filterstäbchen und Mikrobechern, die im Apparat von A. Benedetti-Pichler[11]) 5 Minuten getrocknet werden. Nimmt man Asbest-Glasfilter[12]), so wird

---

[1]) Siehe O. Folin und A. Svedberg, Journ. of Biol. Chem. **88**, 85 (1930); **86**, 173 (1930); vergl. diese Ztschrft. **97**, 453 (1934). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **15**, 7 (1932). — [3]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **11**, 337 (1930); vergl. diese Ztschrft. **93**, 68 (1933); H. Cordebard, Bull. de la soc. de chim. biologie **10**, 461 (1928). — [4]) Vergl. diese Ztschft. **93**, 68 (1933). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **82**, 693 (1929), (Siehe auch unten, S. 316, Anm. 1). — [6]) Mit 3 *ccm* 0,33n (n/3)-$K_2Cr_2O_7$-Lösung (rund 16 *g/l*) und 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84). — [7]) 32 *g/l*. — [8]) 49 *g/l*. — [9]) Mikrochemie **14**, 132 (1934). — [10]) Compt. rend. **173**, 1490 (1921); Bull de la soc. de chim. biologie **4**, 128 (1922); vergl. diese Ztschrft. **63**, 80 (1923); **69**, 92 (1926). — [11]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 6 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 246 (1930). — [12]) H. Häusler, diese Ztschrft. **64**, 361 (1924); F. Emich, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 63, 65, 66 (1931).

im erwähnten Apparat 30—45 Minuten getrocknet. Dieselben Hilfsmittel werden auf die Methode von Frank Worthington Allen und James Murray Luck[1]) angewendet, die hiermit in dieser Umarbeitung zum Bericht gelangt. Reagenzien: 1. 5%ige Lösung von Xanthydrol in reinem Methylalkohol. 2. Tanrets Reagens. 3. Wasser und Alkohol (95%ig), mit Dixanthylharnstoff gesättigt. 4. Reiner Eisessig. 5. n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung. 6. 0,1 n-Thiosulfatlösung. 7. 10%ige KJ-Lösung. Ausführung: Ausgehend von 1 *ccm* Serum wird nach Enteiweißung, Fällung, obenerwähnter Filtration und Trocknung der Niederschlag im Becher mit genau 1 *ccm* n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung und 1,5 *ccm* konz. Schwefelsäure unter Rühren mit dem Filterstäbchen gelöst. Man saugt wieder durch das Filter mittels des Benedetti-Pichlerschen Rezipienten[2]) in einen 50 *ccm*-Cylinder. Becherglas und Filter werden 3mal mit je 2 *ccm* Wasser gewaschen. Der $K_2Cr_2O_7$-Überschuß wird direkt im Cylinder bestimmt, nach Auffüllen mit destilliertem Wasser auf 20 *ccm*, Zusatz von 10 *ccm* KJ-Lösung und Zusatz der 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. Berechnung:

$(10 - n)\ 0{,}0518 \times 7 = (10 - n)\ 0{,}3626 = g$ Harnstoff/Liter Serum.

Die Mikrohistidinbestimmung von Konrad Lang[3]), die gleichzeitig eine Trennung von Tyrosin gestattet, beruht auf der Bildung unlöslicher Niederschläge von Histidin mit Mercurikomplexen, während Tyrosin gelöst bleibt. Reagenzien: 1. Quecksilbermixtur nach Karl Hinsberg und Daniel Laszlo[4]). 150 *ccm* gesättigte $HgCl_2$-Lösung, mit 70 *g* krystallisiertem Na-Acetat und 10 *g* NaCl versetzt. 2. 4%ige Natriumboratlösung. 3. Gesättigte Sodalösung. 4. n-Salzsäure. 5. 5%ige NaCN-Lösung. Ausführung: 1 *ccm* salzsaures Eiweißhydrolysat, entsprechend 30—40 *mg* Eiweiß, wird in einem Zentrifugenglas mit der gesättigten Sodalösung genau neutralisiert und mit 1 Tropfen n-Salzsäure eben angesäuert. Nach Zusatz von 1 *ccm* Lösung (1) und 2 *ccm* Lösung (2) mischt man gut durch. Wenn sich die Fällung abzusetzen beginnt, wird zentrifugiert, die Flüssigkeit abgesaugt und der Niederschlag 1—2mal mit Wasser gewaschen. Man löst ihn mit 2—3 Tropfen Lösung (5) auf, spült ihn in einen 50 *ccm*-Meßkolben und setzt 2 *ccm* Lösung (3) zu. Weiter wurde ähnlich wie bei Milton T. Hanke und Karl K. Koessler[5]) verfahren. (Diazolösung: 20 *ccm* einer 0,5%igen Lösung von Sulfanilsäure in 1,75%iger Salzsäure werden in einem 50 *ccm*-Meßkolben (in Eiswasser) mit 2 *ccm* 2%iger $NaNO_2$-Lösung versetzt. Nach 5 Minuten gibt man weitere 2 *ccm* $NaNO_2$-Lösung zu und füllt mit Wasser auf. Die Lösung wird in Eiswasser aufbewahrt und muß zum Gebrauch mindestens 15 Minuten alt sein.) In einen 50 *ccm*-Meßkolben mit Probe und Sodalösung gibt man 4 *ccm* Diazolösung und füllt mit Wasser auf. Dann wird sofort im Stufenphotometer (Filter S 53) bis zum Intensitätsmaximum

[1]) a. a. O. — Die amerikanischen Verfasser wenden für Blut Folin-Wu-, für Weichteile Folin-Wu- oder Tanret-Enteiweißung mit nachfolgender Klärung durch $CuSO_4$-Barit an. (Auch auf Harn angewendet.) — [2]) Diese Ztschrft. **64**, 409 (1924). — [3]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **222**, 3 (1933). — [4]) Biochem. Ztschrft. **217**, 354 (1929). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **39**, 497 (1919).

(nach wenigen Minuten) beobachtet. Eichkurve unter Versuchsbedingungen aufnehmen. Werte auf $<5\%$ reproduzierbar. Man kann so in einem Hydrolysat von 300—400 *mg* Eiweiß außer Histidin nebeneinander bestimmen: Cystin[1]) nach O. Folin und Joseph M. Looney[2]), Arginin nach Konrad Lang[3]), Prolin und Oxyprolin nach K. Lang[4]).

Zacharias Dische[5]) gibt Farbreaktionen der Thymonukleinsäure an und benutzt eine davon zu einer Bestimmung dieser Säure in Tierorganen: 1. Die Indol-Salzsäurereaktion mit $CHCl_3$-Ausschüttlung, die nur qualitativ verwendbar ist. [Osone reagieren ähnlich[6]).] 2. Thymonukleinsäure reagiert mit konz. Schwefelsäure und Carbazol[7]) wie Kohlenhydrate: Zu 1 Teil Probelösung gibt man unter Kühlung 9 Teile Schwefelsäure (8 Teile konz. Schwefelsäure + 1 Teil Wasser), dann 0,3 *ccm* 0,5%ige alkoholische Carbazollösung und erhitzt im siedenden Wasserbad. Die Reaktion ist, auf gleiche Gewichtsteile Nukleinsäure und Glucose bezogen, nach 1 Minute Erhitzen im Wasserbad bei der ersteren 2,5mal stärker, dem Nukleinsäuregehalt proportional und vom Eiweißgehalt unabhängig. In Abwesenheit anderer Zucker vielleicht quantitativ verwertbar. 3. Schwefelsäure + Diphenylamin-Eisessig gibt mit Kohlenhydraten[8]) und Thymonukleinsäure eine Farbreaktion. Nimmt man 1 Teil konz. Schwefelsäure auf 39 Teile Diphenylamin-Eisessig und setzt davon 2 Teile auf 1 Teil Probelösung zu, so erhält man Blaufärbung, völlig spezifisch für das Kohlenhydrat der Thymonukleinsäure. Andere Kohlenhydrate geben Grünfärbung. Nach starker Säurehydrolyse der Thymonukleinsäure verschwindet die Reaktion[9]). Quantitativ verwertbar. Die Reaktionen 1 und 3 werden nur von den an die Purinbasen gebundenen Kohlehydraten gegeben, Reaktion 2 fast ganz von den an die Pyrimidinbasen gebundenen Zuckern. 4. Bestimmung der Thymonukleinsäure mittels Reaktion 3: a) In reinen Lösungen: Je 1 Teil der wäßrigen Probelösung und der Standardlösung wird in einem Reagensglas mit 2 Teilen Reagens[10]) vermengt, 3 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt, dann in kaltem Wasser abgekühlt. Der Farbvergleich erfolgt sofort, besser nach mehrstündigem Stehen, im Duboscqcolorimeter oder, unter Erzielung der Farbgleichheit durch Reagenszusatz, im Komparator. Günstigster Meßbereich 0,05—0,1%. Bestimmungsgrenze 0,1 *mg* Nukleinsäure. b) Bestimmung der Nucleinsäure in tierischen Organen[11]): 2 *g* eines Organs werden fein zerkleinert. Der Gewebsbrei wird in 5facher Menge einer 1%igen Lösung von Pepsinum absol. Merck in 0,1 n-Salzsäure

[1]) Vergl. hierzu diese Ztschrft. **100**, 41 (1935). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **51**, 421 (1922). — [3]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **208**, 273 (1932). — [4]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **219**, 148 (1933). — [5]) Mikrochemie 8, 4 (1930). — [6]) Z. Dische, Biochem. Ztschrft. **204**, 431 (1928). — [7]) Z. Dische, Biochem. Ztschrft. **189**, 77 (1927). — [8]) Siehe Z. Dische Mikrochemie **7**, 33 (1929); vergl. diese Ztschrft. **97**, 458 (1934). — [9]) Andere weniger spezifische Modifikationen mit HCl- oder $H_2SO_4$-Zusatz siehe im Original. — [10]) Zu 400 *ccm* einer 1%igen Lösung von Diphenylamin in Eisessig werden 11 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) zugesetzt. Unbegrenzt haltbar. — [11]) Eingehende Vorstudien im Original.

suspendiert und 1 Stunde bei 40° (Brutschrank) unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Das Ungelöste wird in graduiertem Zentrifugenglas scharf abzentrifugiert und hier in 5 *ccm* n-Natronlauge suspendiert. Man bringt mit destilliertem Wasser auf 10 *ccm* und erhitzt 2 Stunden im siedenden Wasserbad unter zeitweiligem Nachfüllen zur Marke. Nach Entfernen aus dem Bad setzt man 0,3 *ccm* Eisessig zu, schüttelt um, läßt einige Stunden stehen und filtriert durch trockenes Faltenfilter. Ein aliquoter Teil des Filtrats wird in einem Zentrifugenglas mit dem 3fachen Volumen absoluten (4fachen Volumen 96%igen) Alkohols gefällt und einige Stunden stehengelassen. Nach Zentrifugieren wird der Niederschlag in destilliertem Wasser gelöst und in der Lösung die Thymonukleinsäure nach 4a bestimmt. Gelegentliche Gelbfärbung des Niederschlags wird, wie folgt, kompensiert: Außer der Probe, die mit Diphenylaminreagens versetzt worden ist, wird eine zweite nur mit Eisessig-Schwefelsäure angesetzt. Nach Farbentwicklung wird im Walpolekomparator hinter die zu untersuchende Probe ein Reagensglas mit destilliertem Wasser, hinter die Standardlösung die mit bloßem Säuregemisch erhitzte Probe gestellt. Farbgleichheit wird durch Verdünnung mit Reagens erzielt. Die Probelösung muß schrittweise verdünnt werden, die Kompensationsflüssigkeit hinter dem Standard in demselben Maße.

Die Mikroharnsäurebestimmung im Harn von P. Wenger, Ch. Cimerman und A. Maulbetsch[1]) ist eine Mikroausführung der Methode von A. Ronchèse[2]) bei gleicher Genauigkeit: 2 *ccm* Harn werden in einen Mikrobecher (Durchmesser 1 *cm*, Höhe 7 *cm*) genau eingemessen, dazu kommen 6 Tropfen konz. Ammoniak + 0,3 *g* $NH_4Cl$. Nach Umrühren läßt man 5 Minuten stehen. Man saugt die Flüssigkeit mittels Porzellanfilterstäbchens und Heberrohrs in eine Absaugeprouvette und wäscht mit 3mal 1 *ccm* Waschflüssigkeit[3]). In den Mikrobecher mit Niederschlagsresten bringt man 1 *ccm* Wasser, ein Stückchen Lackmuspapier und säuert tropfenweise mit 10fach verdünnter Essigsäure an. Das Urat wird unter Umrühren mit dem Filterstäbchen gelöst. Dann alkalisiert man mit etwas festem Borax und titriert mit 0,01 n-Jodlösung (aus 0,1 n frisch bereitet) bis zur 10—15 Sekunden bestehenbleibenden Stärkebläuung. 1 *ccm* 0,01 n-Jodlösung = 0,00084 *g* Harnsäure. Berechnung:

$$n\ ccm \cdot 0{,}42 + 0{,}01^{4}) = g \text{ Harnsäure/Liter.}$$

Dauer 15 Minuten (Skizze im Original).

Eine Krystallfällung, die Cholesterin bei Räucherung mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure gibt, beschreibt C. van Zijp[5]): Die Lösung von sehr wenig Cholesterin in 1 Tröpfchen $CHCl_3$ wird auf einem Objektträger auf 12 *mm* Durchmesser ausgestrichen und bei Zimmertemperatur ¼ Stunde abdunsten gelassen. Man legt darüber einen Hohlschliff-

[1]) Mikrochemie **14**, 129 (1934). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **23**, 336 (1906); vergl. diese Ztschrft. **46**, 273 (1907). — [3]) 150 *g* $NH_4Cl$, 150 *ccm* konz. Ammoniak, Wasser zum Liter. — [4]) Korrektur für $NH_4$-Uratlöslichkeit. — [5]) Pharm. Weekbl. **70**, 775 (1933).

objektträger mit 1 Tröpfchen jodhaltiger Jodwasserstoffsäure (D 1,70), klebt ihn mit Glycerin an und legt beides in ein Kistchen. Es entstehen Nadeln, dünne Prismen, letztere auch parallel oder radial gruppiert, ohne Nicols blau, blauschwarz, metallgrau oder blauviolett und stark dichroitisch. Im polarisierten Licht erscheint ein Mosaik irisblauer Farben (schwarzblau bis farblos). Stark anisotrop, bedeutend stärker als das Cholesterin vor dem Versuch. Gerade auslöschend. In manchen Komplexen kann die Blaufärbung unsichtbar oder wenig verändert[1]) sein. Die Reaktion beginnt meist nach ¼ Stunde und ist nach 1—4 Stunden beendet. Wird das Präparat dann der Luft ausgesetzt, so verschwindet die Bläuung. Ergosterin und Phytosterin (Merck und Schuchardt) geben die Reaktion nicht. Bei Cholesterin mit 5% Phytosteringehalt versagt die Reaktion. Das Unverseifbare eines tierischen Fettes gibt die Reaktion nicht. (Gegebenenfalls zur Lebertranprüfung verwendbar.)

Die Mikroindikanbestimmung von F. Rappaport und H. Engelberg[2]) ermöglicht die Ausführung der Methode von A. Jolles[3]) noch mit 0,2 *ccm* Blut oder Serum. A. Bestimmung im Teströhrchen: Reagenzien. 1. Frische 40%ige Trichloressigsäure. 2. Bromthymol. a) Für die Vergleichsreihe[4]): Einer Lösung von 6 *g* Thymol in 25 *ccm* Äther wird tropfenweise eine Lösung von 2,2 *ccm* Brom in 25 *ccm* Äther unter Wasserkühlung zugesetzt. Dann wird mit Wasser ausgeschüttelt und die Ätherschicht über Nacht mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird im Vakuum abgedampft, der ölige Rückstand in 100 *ccm* Alkohol + 1 *ccm* Ameisensäure (D 1,2) gelöst. b) Für die laufenden Proben: 5 *g* Thymol, in 100 *ccm* Alkohol + 1 *ccm* Ameisensäure (D 1,2) gelöst. 3. 40 *ccm* Obermayerreagens (Eisenchlorid mit konz. Salzsäure) mit Salzsäure (D 1,19) zum Liter aufgefüllt. 4. Vergleichsreihe. Stammlösung: 0,096 *g* Harnindikan Merck und 1,5 *g* NaF, im Meßkolben auf 150 *ccm* aufgefüllt (Lösung A). 5 *ccm* davon werden mit Wasser zum Liter aufgefüllt (Lösung B). 25 *ccm* davon werden mit 25 *ccm* einer 20%igen Trichloressigsäure verdünnt: Lösung C. 3 *ccm* der Lösung C entsprechen 0,15 *ccm* einer Indikanlösung von 3,2 *mg*%. Von Lösung C stellt man eine 12gliedrige Reihe her (Nr. 1: 10 *ccm* Lösung C, Nr. 12: 0,5 *ccm* Lösung C, auf 10 *ccm* aufgefüllt). Je 3 *ccm* dieser Verdünnungen werden in je einem Röhrchen (1b im Original) unter jedesmaligem Mischen mit 0,08 *ccm* Lösung (2) und 3 *ccm* Lösung (3) versetzt. Nach 12stündiger Aufbewahrung unter Stopfenverschluß werden die Röhrchen zugeschmolzen, an kühlem, dunklem Ort 2 Wochen reifen gelassen, geschüttelt und zentrifugiert. Kühl und dunkel aufbewahrt, längere Zeit haltbar. Zur Ermittlung der „Tropfengröße" werden 0,2 *ccm* irgendeines Blutes oder Serums zugesetzt und mit Lösung (1) enteiweißt (siehe „Bestimmung"). Das Filtrat wird mit gemessener Bromthymolmenge versetzt. Der Farbstoff geht quantitativ in den entstehenden Trichloressig-

[1]) Im Original: „weinig gewijzigd". — [2]) Mikrochemie **14**, 75 (1933); vorl. Mitt. in Klin. Wochenschrft. **12**, 71 (1933). — [3]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **95**, 1 (1915); vergl. diese Ztschrft. **54**, 626 (1915). — [4]) Siehe Giuseppe Plancher, Gazz. chim. ital. **23**, II, 76 (1893).

säureäthylestertropfen. Die zur Erzielung einer Tropfengröße von 0,04 *ccm* nötige Menge (Brom-)Thymollösung wird für jeden Reagenzienvorrat in einem Proberöhrchen mit Schliffstöpsel und capillarem, in 0,01 *ccm* geteiltem Bodenende (1c im Original) bestimmt[1]). Wenn man die Bromthymolmenge auf 0,16—0,19 *ccm* erhöht, zentrifugiert man nach 4 Stunden, hebt die überstehende Flüssigkeit ab und überschichtet mit 6 *ccm* von im Verhältnis 1:1 verdünnter Lösung (3)[2]). Bestimmung: 0,2 *ccm* Blut oder Serum werden unter Zusatz von 2,8 *ccm* dest. Wasser mit 1 *ccm* Lösung (1) enteiweißt und durch ein Schleicher & Schüll-Filter Nr. 602 (5 *cm*) filtriert. 3 *ccm* Filtrat werden in einem Röhrchen mit engem Bodenende und Schliffstöpsel (1a im Original) mit der im Vorversuch ermittelten (Brom-)Thymolmenge und 3 *ccm* Lösung (3) gemischt, 4 bezw. 12 Stunden im Dunkeln stehengelassen, zentrifugiert und verglichen, z.B. in passendem Walpolekomparator. B. Bestimmung im Authenriethcolorimeter: Wie oben. Die Reagensgläser (Abb. im Original) sind, dem Keil anliegend, abgeflacht. Keilfüllung: Empirische Mischung wäßriger Lösungen von Lithiumcarmin Grübler und Methylenblau Höchst mit geringem NaF-Zusatz, die mittels Indikanreihe (wie A) geeicht wird. P. Haas.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

[1]) Für Ablesung nach 12 Stunden liegt die (Brom)thymolmenge zwischen 0,11 und 0,14 *ccm*. — [2]) Für Ablesungen nach 4 Stunden.

---

**Druckfehlerberichtigung.**

In Heft 3/4 dieses Bandes muß es bei der Bücherbesprechung auf Seite 118, Zeile 20/21 von oben heißen: A. Kohlrausch, Körperliche und „psychische" Lebenserscheinungen statt „physische" Lebenserscheinungen.

# Beiträge zur mikrochemischen Spektralanalyse im Hochfrequenzfunken.

Von

**A. Schleicher und N. Brecht-Bergen.**

[Eingegangen am 21. März 1935.]

Nachdem in früherem[1]) gezeigt wurde, wie sich spektralanalytische Verfahren bei der Untersuchung von Lösungen in den qualitativen Analysengang einschalten lassen, soll in folgendem dargetan werden, in welcher Weise Niederschläge, welche bei solchen Gängen entstehen, untersucht werden können.

Die bei den Makromethoden übliche Arbeitsweise des Lösens eines solchen Niederschlags und des Auswaschens des Filters kommt deswegen nicht in Betracht, weil stets Teile desselben von der Faser adsorptiv zurückgehalten werden oder aber bei Anwendung von viel Waschflüssigkeit das erhaltene Filtrat derart verdünnt wird, daß bei unmittelbarer Untersuchung desselben nicht alle Bestandteile mit der erwünschten Vollständigkeit erfaßt werden.

Das beste Verfahren zur Untersuchung solcher Niederschläge ist das von W. Gerlach und E. Schweitzer[2]) angegebene des Hochfrequenzfunkens. Wir haben an demselben noch einige Verbesserungen sowohl an der Apparatur als auch bei seiner Durchführung vorgenommen. Dies soll zunächst im folgenden beschrieben werden.

## Apparatur.

Ein Eisenkerntransformator[3]), der primär mit 110 V-Wechselstrom über einen Widerstand mit 6—8 A gespeist wurde, lieferte sekundär 12000 V. Als Löschfunkenstrecke dienten zwei mit konzentrischen Rillen versehene Plattenelektroden aus Zink in 4—5 *mm* Abstand. Zwei Minosplattenverdichter von Schott & Gen., Jena, parallel geschaltet, ergaben eine Kapazität von je 7000 *cm*. Im Teslaschwingungskreis erwies sich als am günstigsten das Verhältnis Primär-:Sekundärspule des Teslatransformators 1:25 (primär: 6 Windungen eines 2 *mm* dicken

[1]) A. Schleicher, diese Ztschrft. **101**, 241 (1935). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **195**, 255 (1931); vergl. diese Ztschrft. **86**, 317 (1931). — [3]) Wa. Gerlach und We. Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse, II. Teil, S. 11 (1933).

blanken Drahtes von 25 *cm* Durchmesser und sekundär: 150 Windungen eines 0,8 *mm* dicken, blanken Drahtes von 15 *cm* Durchmesser).

Auf den unteren Elektrodentisch ($4 \times 5$ *cm*) wurde eine 2 *mm* dicke $11 \times 12$ *cm* Glasplatte mit dem Präparat aufgelegt. Als Gegenelektrode war — je nach Versuchsbedingungen — ein Kupfer-, Silber- oder Golddraht[1]) von 1 *mm* Durchmesser, der zur feinen Spitze abgefeilt war, oder ein Kohlestift[2]) in 1—2 *mm* Abstand von der Präparatoberfläche angebracht. Der Funke wurde durch eine Quarzlinse am Spektrographenspalt (Zeiss-Spektrograph für sichtbares Gebiet mit Gitteroptik und Prisma-Spektrograph für Ultraviolett) scharf abgebildet. Wir verwendeten im Sichtbaren die Agfa-Superpanplatte, da diese im Gebiet von 400 $\mu\mu$ bis 660 $\mu\mu$ nahezu gleiche Empfindlichkeit zeigt. Die neue Agfa-Ultraviolettplatte zeigt im ultravioletten Bereich die besten Eigenschaften.

### Einführung einer Metall- oder Kohle- und „Kohleelektrode" in den Arbeitsgang.

Bei ihren Untersuchungen an Organen hatten Wa. Gerlach und We. Gerlach[3]) vorgeschlagen, das Präparat, bezw. das Filter, auf das es aufgelegt wurde, durch ständiges Auftropfen einer verdünnten $NaNO_3$-Lösung naß zu halten, um das rasche Verbrennen des Filters unter dem heißen Hochfrequenzfunken zu vermeiden. Dies hat aber einige Nachteile zur Folge:

1. Durch Überhitzen der Flüssigkeit an der Oberfläche wird viel von dem feuchten Niederschlag oder der Lösung verspritzt, daher nur ein Teil davon im Funken erfaßt, worunter die Erfassungsgrenze erheblich leidet.

2. Das Filter wird durch den aufschlagenden Funken zerfetzt, die Filterfasern richten sich dabei auf und verdecken die Emissionszentren.

3. Durch die starke Wasserdampfentwicklung und Abkühlung des Funkens an der Präparatoberfläche wird die Intensität der Linien geschwächt.

4. Der große Flüssigkeitsverbrauch — es sind bei 2—3 Minuten Belichtungszeit etwa 2—3 *ccm* $NaNO_3$-Lösung erforderlich — verunreinigt sehr erheblich den Spektrographenraum. Daß dabei, besonders bei angesäuerten Lösungen, der Spektrograph leidet, ist selbstverständlich. Außerdem wird die zur Untersuchung verwendete Lösung stark verdünnt.

Bei der Analyse der Alkalien versuchten wir durch Einbringen eines Mikroflämmchens zwischen Glasplatte und Gegenelektrode einmal die

[1]) Die chemisch reinsten Gold- und Silberelektroden wurden uns von der Deutschen Gold und Silberscheideanstalt, Pforzheim freundlicherweise zur Verfügung gestellt. — [2]) Spektroskopisch reine Kohle von Gebr. Ruhstrat, Göttingen. — [3]) Wa. Gerlach und We. Gerlach, a. a. O. S. 11.

Temperaturen zu steigern und gleichzeitig die Wasserdampfwolke aus dem Lichtweg zu entfernen, die — wie W. Seith und E. Hofer[1]) mit Recht erwähnen — erheblich die Lichtausbeute des Funkens vermindert. Dies führte aber zu keinem Erfolg insofern als die Luftströmungen den Funken zu sehr auseinanderzogen, ein Hin- und Herspringen verursachten und ihn oft aus der optischen Achse entfernten.

Auf Grund der eben erwähnten Nachteile sind wir von dieser Arbeitsweise abgekommen und verfahren in der Weise, daß wir das mit kleiner Flüssigkeitsmenge getränkte Filter — man kommt mit Mikrotropfen von 0,01 *ccm* und darunter aus — oder den Niederschlag in eine gallertige Masse von spektroskopisch reiner Gelatine oder Gelatine-Agar-Agar einbetten und somit nach kurzem Abfunken eine Kombination Metall-, bezw. Kohle- und „Kohleelektrode" schaffen. Von guter, fester Beschaffenheit erwies sich eine erstarrte, kolloide Lösung von 4 Gew.-Teilen Gelatine mit 1 Gew.-Teil Agar oder reiner Gelatine [2 *g*/10 *ccm* Wasser[2])]. Die letztgenannte Konzentration ist so gewählt, daß beim Verwenden von 1—2 Tropfen dieser Lösung und bei völliger Verbrennung der verkohlten Masse eine Belichtungszeit von 1—2 Minuten erzielt wird.

Reinigung von Agar-Agar und Gelatine: Die in einer Kollodium-Zellstoffmembran befindliche Agar-Emulsion wurde von Calcium und Verunreinigungen (Fe, Mg, Al, Ba, Sr, Na, Li) durch Elektrodialyse befreit[3]). Nach 48stündigem Dialysieren bei 220 V und darauffolgendem Erhöhen der Klemmspannung auf 500 V gelang es nach weiteren 48 Stdn. unter gleichzeitiger Ultrafiltration die letzten Elektrolytmengen zu entfernen und so spektroskopisch reines Agar zu erhalten. Dieses Agar enthält aber soviel freie organische Säure, daß es nicht mehr erstarrt. Es wurde deshalb mit reinstem Ammoniak bis zum Neutralpunkt titriert, und das gebildete Ammonsalz (an Stelle des ursprünglichen Ca-Salzes) zeigte gute Festigkeitseigenschaften der erstarrten Lösung.

Auf ähnliche Weise gestaltete sich die Reinigung der Gelatine (Mercks Gelatine zur Mikroskopie). Die im Mittelraum einer Zellstoff-Kolloidiummembran befindliche Gelatinelösung wurde 48 Stunden bei 220 V und nach weiteren 48 Stunden bei 500 V durch Elektrodialyse neben Ultrafiltration völlig von den Verunreinigungen (Fe, Ca, Ba, Mg, Si) befreit und für unseren Zweck verwendbar gemacht. Durch diesen Reinigungsprozeß war der isoelektrische Punkt der Gelatine nahezu erreicht. Die Lösung wurde deshalb mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, um die Ausflockung zu verhindern, und in paraffinierter Flasche aufbewahrt.

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **40**, 313 (1934). — [2]) Die erstgenannte Mischung hat gegenüber der reinen Gelatine den Vorteil, daß sie schneller erstarrt. — [3]) W. F. Hoffman und R. A. Gortner, Journ. of Biol. Chem. **65**, 371 (1925).

Die verwendeten quantitativen Filter wurden ebenso elektrodialytisch gereinigt.

**Arbeitsgang.**

Der Arbeitsgang gestaltete sich nun folgendermaßen:

Man tränkt das auf der Glasplatte befindliche Filter (1*cm* Durchmesser) mit 1 oder 2 Mikrotropfen (1 Tropfen $= 10^{-2}$ *ccm*) einer Lösung, tropft heiße Gelatinelösung auf, läßt etwa 10 Minuten erstarren und verkohlt die feste Masse mit dem eingeschlossenen Filter unter Verschieben der Glasplatte gleichmäßig im Funken. Nach etwa 30 Sekunden ist die Flüssigkeit verdampft und es bleibt ein verkohlter Kuchen zurück.

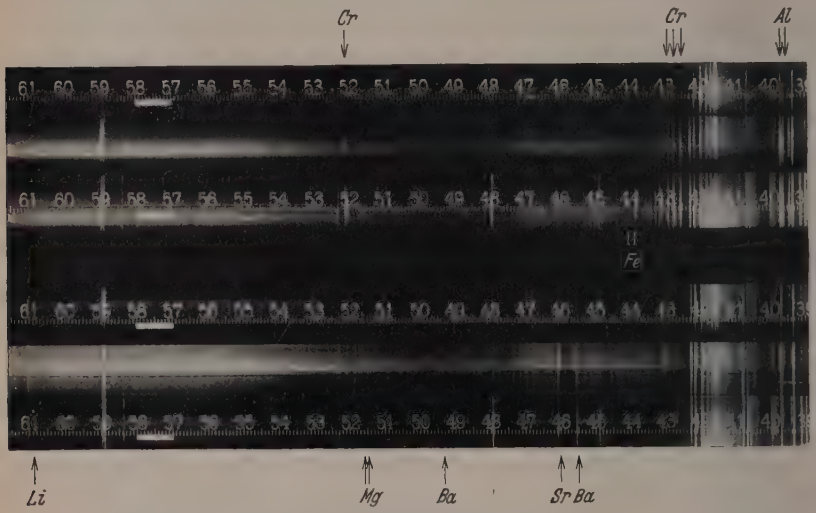



Abb. 33.

a Spektrogramm, aufgenommen während der ersten 30 Sekunden,
b „ „ „ „ zweiten 30 „
c „ „ „ „ letzten 30 „
wobei zuletzt alles restlos verfunkt wurde.

Nach dem Unterbinden der Funkenentladung wird der Rückstand mit 1 Tropfen Säure — je nach der vorliegenden Metall-Lösung mit konz. HCl, $H_2F_2$, $HNO_3$, $CH_3COOH$ oder mit $NH_4OH$ — angefeuchtet und das Abfunken wiederholt, bis alles auf der Platte restlos verbrannt ist. Denn gerade Metallspuren werden sehr fest von der Kohle festgehalten. Die zeitlich stufenweisen Aufnahmen (Abb. 33) — beim normalen Versuchsgang auf die gleiche Stelle der photographischen Platte aufgenommen — zeigen, daß in den ersten 30 Sekunden in der Hauptsache Wasser wegdestilliert und daher nur ein geringer Teil der gelösten Salze im Dampf — an der schwachen Intensität der Linien in der Abb. 33a erkennbar —

auftritt. Es findet hier gewissermaßen eine fraktionierte Destillation, eine weitere Anreicherung der gelösten Metalle in der Kohle statt. Bei der darauffolgenden Verbrennung der Gelatinekohle mit den eingeschlossenen Salzen (Abb. 33 b) wird durch die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs die Temperatur im Funken gesteigert, hierdurch werden günstige Verhältnisse (helles Aufleuchten) für die Emission geschaffen. Auch spielt hierbei die reduzierende Wirkung des Kohlenstoffs, bezw. des Kohlenoxyds über der Oberfläche des Präparats eine erhebliche Rolle, wie dies später an einigen Beispielen mit Oxyden gezeigt wird.

In dem zurückbleibenden Rest (Abb. 33 c) werden die letzten adsorptiv gebundenen Metallspuren und z. T. gebildeten schwerflüchtigen Carbide im Funken erfaßt.

Bei der Prüfung der Niederschläge und Lösungen auf den Gehalt an Erdalkalien, Alkalien und Silicium wurde das Filter auf Goldfolie, die durch Glycerin an Glas aufgeklebt war, gegeben, um sicher zu sein, daß durch Festbrennen des Funkens am Glas kein Natrium, Barium, Calcium und Silicium in den Funken gelangen. Diese Anordnung ist in Abb. 34 im Schnitt schematisch dargestellt. Sie hat wohl den Vorteil, daß der Funken ruhiger brennt, man deshalb mit kleinerer Spaltbreite — 0,03 *mm* gegenüber der von 0,05—0,07 *mm* auf Glas — arbeiten kann und dadurch bessere Trennung der Linien und schwächere Bandenintensität erzielt. Der Nachteil ist aber, daß man an einmaligen Gebrauch solcher Goldfolien gebunden ist, weil hier Ba und Al legiert werden und sehr schwer aus dem Gold wieder zu entfernen sind.

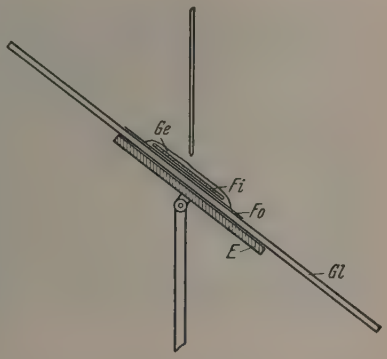



Abb. 34.
Anordnung der Hochfrequenzelektrode.
E = Elektrodetisch, Gl = Glasplatte,
Fo = Goldfolie, Fi = Filter
mit Lösung in Ge = Gelatine.

Die Abb. 35, (S. 326) veranschaulicht ganz besonders die Vorteile unserer Methode gegenüber der eingangs erwähnten. Es wurde je 0,01 *ccm* der Ba,- Cr- und Li-Lösungen, die nach Zehnerpotenzen der Konzentrationen abgestuft waren, auf das Filterchen gegeben. Ein Teil der Filter war in Gelatine (b) eingebettet, der andere wurde während der Aufnahme mit KCl-Lösung befeuchtet (a). Die Präparate gleicher absoluter Mengen von Ba, Cr und Li sind jeweils einander gegenüber gestellt. Beim Einhalten gleicher Belichtungszeiten ist bei den Emulsionspräparaten eine bedeutend größere Schwärzung der Linien und Auftreten der intensitäts-

schwachen Linien zu verzeichnen. So fehlen in 1 $\gamma$ a Li 6103,3, Ba 4934,1, Cr 4254,3 während in 1 $\gamma$ b diese Spektren noch zu erkennen sind. Durch die „Kohleelektrode" wird demnach eine etwa 10fache Empfindlichkeit gegenüber der früheren Methode erzielt. Eine weitere Beobachtung ist von Wichtigkeit, die die Brüder Gerlach[1]), allerdings bei Organpräparaten, gemacht haben, nämlich die, daß bei geringen Konzentrationen der Metalle im Gelatinepräparat ihre Linien im unteren Teil der abgebildeten Spektren[2]), d. h. in dem Gebiet, das dem Filter nahe liegt, auftreten, bezw. dort das Intensitätsmaximum aufweisen, während bei reinem Lösungsfunken gerade das Gegenteil der Fall ist. Hier liegen die

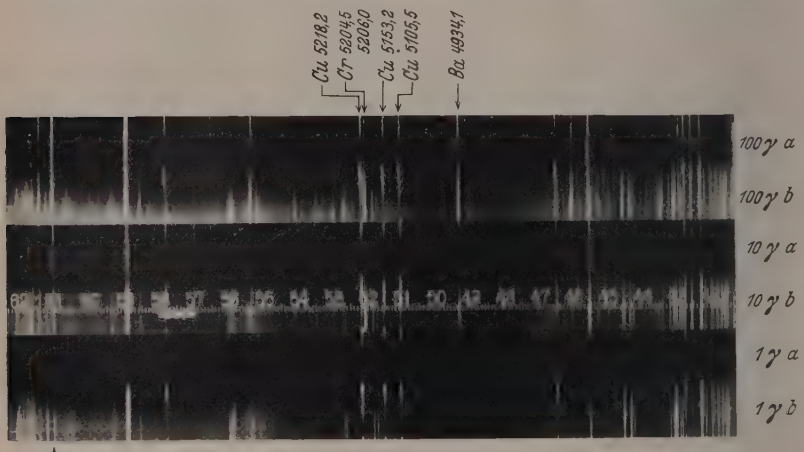



Abb. 35.
Intensitätszunahme und Lage der Linien von Cr, Ba und Li im Gelatinepräparat (b) gegenüber der ohne Gelatine (a). Gegenelektrode: Cu.

Spektrallinien an der Gegenelektrode, weil offenbar an der Metallspitze durch die hier herrschenden hohen Temperaturen die Emission intensiver ist, die unmittelbar über der Präparatoberfläche, durch die starke Wasserdampfentwicklung und damit verbundene Abkühlung, ungünstig beeinflußt wird (Abb. 35, 100 $\gamma$ a, 10 $\gamma$ a). Man kann also ohne Gelatine in Zweifelsfällen nicht unterscheiden, ob die betreffende Linie der Verunreinigung der Metallelektrode — in unserem Falle also Cr ein Legierungsbestandteil der Cu-Elektrode ist — oder der untersuchten Lösung zuzuordnen ist.

Vergleiche in Abb. 35 bei 100 $\gamma$ a und 100 $\gamma$ b die Lage von Cr 5204,5 und 5206,0 — im Spektrogramm erscheinen diese beiden Linien als eine —

[1]) a. a. O. S. 18. — [2]) Bei diesen Versuchen wurde der Funken in seiner ganzen Länge auf der photographischen Platte abgebildet, d. h. man arbeitete ohne Schieberblende vor dem Spektrographenspalt.

mit der von Cu 5218,2 der Cu-Gegenelektrode. In 100 $\gamma$ a liegt diese Cr-Linie im oberen Teil des Spektrums neben der Cu-Linie, in 100 $\gamma$ b im unteren Teil, ihr gegenüber.

**Der systematische Trennungsgang.**

Im folgenden soll diese Arbeitsmethode auf eine große Anzahl von spektrographischen Messungen im Rahmen eines systematischen chemischen Trennungsganges des Gemisches vieler Elemente durchgeführt werden.

Es wird jedem Mikrochemiker, der sich in die Bezirke niedriger Konzentrationen und Absolutmengen vorwagt, einleuchten, daß das Hauptaugenmerk vor allem der schwer vermeidbaren Verzettelung von kleinen Anteilen eines Bestimmungsniederschlages bei seiner Abtrennung von der Flüssigkeit und seiner schwer auszuschaltenden Löslichkeit neben anderen bekannten Faktoren, wie Adsorption im Niederschlag selbst, Festhaften an der Gefäßwand, gelten sollte. Weiterhin ist das Einbringen fremder oder in der Lösung bereits vorhandener Elemente durch Fällungsreagenzien auszuschalten und endlich das Gemisch chemisch so zu trennen, daß es in wenige Gruppen aufgeteilt wird, deren Einzelglieder sicher spektrographisch nebeneinander nachgewiesen werden können. Es ist also zu vermeiden, daß linienreiche Metalle, wie Fe, Cr, Co, Ni, V, Mo, nebeneinander vorliegen, insbesondere bei Verwendung von Spektrographen von geringer Dispersion.

Wir haben diese Aufgabe so gelöst, daß aus der Mischung der nachstehend aufgeführten 32 Elemente zunächst die in Salzsäure unlöslichen Si-, W-, Ti-, Ta-Oxyde als erste Gruppe abgesondert wurden. Sodann wurde im Filtrat die zweite Gruppe, Sn, Sb, As, Pb, Hg, Bi, Cd, Cu und Mo erfaßt, und mit $H_2S$ gefällt: zum Schluß wurden Fe, Al und Cr mit Ammoniak als Hydroxyde abgeschieden. Die im Filtrat zurückbleibenden übrigen Elemente wurden teils im sichtbaren (s.) und teils im ultravioletten (u. v.) Bereich untersucht.

Gruppe I: [Si, Ta, (Ag), W, Ti][1])
u. v. | $H_2S$ s.

Gruppe II: [(Ag)[1]), Sn, Sb, As, Pb, Cu, Bi, Hg, Cd, Mo]
u. v.
| $NH_3$, $NH_2OH.HCl$

Gruppe III: [Fe, Cr, Al, Be]
s | u. v.

Gruppe IV: Co, Ni, V, Mn, Mg — Zn, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs
u. v. — s.

[1]) [ ] = Niederschlag, u. v. = Nachweis im ultravioletten Gebiet
s. = „ „ sichtbaren Gebiet.

Das eingeklammerte Ag soll andeuten, daß es im Falle des Fehlens der Elemente der 1. Gruppe im $H_2S$-Niederschlag nachgewiesen wird.

**Empfindlichkeit im Gruppennachweis.**

Für die Bestimmung der Erfassungsgrenze (absolute Menge in $\gamma$) wurden Standardlösungen aus den in Betracht kommenden Salzen (Reinheitsgrad: p. A.) hergestellt, die nach Zehnerpotenzen der Konzentration abgestuft und nur in gewissen Fällen in Zwischenkonzentrationen unterteilt waren. Alle verdünnten Lösungen von weniger als $10^{-2}$ % wurden jeweils frisch hergestellt, damit sie nicht durch längeres Stehen, sei es durch Adsorption an der Glaswand, sei es durch Zunahme des Alkaligehaltes aus dem Glas, ihren Gehalt an gelösten Stoffen ändern. Ergab die spektrographische Prüfung der Standardlösungen das Vorhandensein fremder Elemente, so wurden sie besonders gereinigt. Da die Standardlösungen die erwähnten Abstufungen besaßen, erheben die Zahlenwerte (Tab. I, II, III, 2. Kolonne) der Erfassungsgrenzen in $\gamma$ keinen Anspruch auf genaue quantitative Messung der letzten noch erfaßbaren Mengen. Die zu ihrer Bestimmung gewählten letzten Linien sind deshalb in den Tabellen angeführt, weil sie nicht immer mit den letzten Linien, die man für den Einzelnachweis des betreffenden Elementes in den Tabellen von F. Löwe[1]) und Landolt-Börnstein[2]) findet, übereinstimmen. Das hat seinen Grund darin, daß es uns hauptsächlich darauf ankam, außer dem empfindlichen Nachweis einen sicheren Nachweis für das Vorhandensein des betreffenden Metalles neben den es im Niederschlag oder Lösung begleitenden Elementen zu erbringen. Auch waren oft einige Linien unbrauchbar, die in das Gebiet der Untergrundschwärzung durch Banden zwischen 3100 Å und 4000 Å fallen. (Es ist ein gewisser Nachteil der Hochfrequenzanregung, daß dieser Teil der Photoplatte stark mit Banden durchsetzt ist).

Zur Ermittlung der Grenzverhältnisse haben wir uns darauf beschränkt, die Mengen einzelner Komponenten innerhalb der einzelnen Gruppen zu variieren. Dabei wurde der einen, im Überschuß gewählten Komponente oder der Summe mehrerer Gruppenkomponenten eine obere Grenze von 1 *mg* gesetzt, weil einerseits Mengen über 1 *mg* ein Auskrystallisieren der Lösung auf dem Filter (1 *cm* Durchmesser) und dadurch Verspritzen beim Befunken verursachen, und andererseits bei der Vergrößerung der Filteroberfläche die Verteilung des in Spuren zugesetzten gelösten Metalles je Flächenquerschnitt so groß wurde, daß es nicht mehr erfaßt werden konnte. Es ist verständlich, daß eine hohe Erfassungsgrenze, wie z. B. bei K, Rb, ein niederes Grenzverhältnis zur Folge hat.

Die durch Koinzidenz oder benachbarte Linien verursachten Störungsmöglichkeiten — in der letzten senkrechten Spalte der Tab. I, II, III, (S. 329, 331/333) zusammengestellt — sind beschränkt durch die Menge

[1]) Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente (1928). — [2]) Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., Ergb. I, S. 368 (1927).

des Störungselementes, und die Zahlen in $\gamma$ hinter der betreffenden Störungslinie sollen sie zum Ausdruck bringen. So ist in der Tab. I, Ta 2698,1 ohne weiteres zu gebrauchen, wenn weniger als 100 $\gamma$ W neben Ta vorhanden sind und W 2697,7 nicht auftritt. Unter diesen Gesichtspunkten stellten wir eine Reihe von Störungstabellen auf, die natürlich im Rahmen einer Veröffentlichung nicht gebracht werden können.

Tabelle I.

| Element | Erfassungsgrenze in $\gamma$ | Grenzverhältnis | Letzte Linien | Störungsmöglichkeiten |
|---|---|---|---|---|
| | | Gruppe I: | | |
| Si . . . . | 1,0 | 1 : $10^3$ | 2516,1 | |
| | | | 2519,2 | |
| | | | 2524,1 | |
| | | | 2528,5 | |
| Ta . . . | 10 | 1 : $10^2$ | 2685,1 | |
| | | | 2698,1 | W 2697,7 ($>$ 100) |
| Ti . . . . | 10 | 1 : $10^2$ | 3349,4 | |
| | | | 3759,3 | |
| | | | 3761,3 | |
| | | | 4533,2 | |
| W . . . . | 10 | 1 : $10^2$ | 4008,7 | Ti 4008,9 (1000) |
| | | | 4294,6 | Ti 4294,1 ($>$ 100) |
| | | | 4302,1 | |

Liegen im Laufe des Analysenganges von vorneherein Si, Ti, W, Ta als in Salzsäure unlösliche Oxyde vor oder werden diese in der Lösung gefällt, so bringt man sie mit dem Filter auf einer Goldfolie, die auf einer vollständig mit Kolophonium überzogenen Glasplatte aufgeklebt ist, zum Befunken.

Die Empfindlichkeit des Nachweises von Si, W, Ti durch Verflüchtigung ihrer Oxyde im Hochfrequenzfunken läßt zu wünschen übrig, weil offenbar die Temperaturen im Funken nicht hoch genug sind und hier der Lichtbogenmethode von V. M. Goldschmidt und. Cl. Peters[1]) der Vorzug zu geben ist. Da auch eine Reduktion dieser Oxyde durch die Gelatinekohle nur in untergeordnetem Maße stattfindet, wurde die auf Si, Ti, W oder Ta zu prüfende Substanz auf dem Filter in zwei gleiche Teile geteilt, mit Flußsäure getränkt, in Gelatine eingebettet und unter mehrmaligem Anfeuchten mit Flußsäure die eine Hälfte im U. V.[2]) auf Si. Ta und die andere auf W, Ti im S[2]). geprüft. Auf diese Weise wird gewissermaßen ein Aufschluß im Funken durchgeführt.

[1]) Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1932, S. 402. — [2]) U. V. = Ultraviolettes Gebiet; S. = Sichtbares Gebiet.

In Abb. 36 sind je 10 $\gamma$ $SiO_2$ einmal mit Flußsäure und ein andermal mit Salzsäure behandelt; sie zeigt im ersten Falle eine bedeutende Intensitätssteigerung der Si-Linien.

Die zum Vergleich dienenden Standardlösungen von Si, W, Ta und Ti enthielten etwa 10% $H_2F_2$. Der an sich sehr empfindliche Si-Nachweis gestattet nur Si-Mengen über 1 $\gamma$ im Präparat durch Intensitätszunahme der letzten Linien nachzuweisen, da diese — auch beim saubersten Arbeiten — immer im Spektrum auftreten, und es nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, ob sie aus dem Staub der Luft oder aus der gereinigten Gelatine stammen.

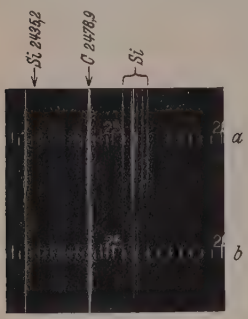



Abb. 36.
Spektrogramm von je 10 $\gamma$ $SiO_2$
a mit $H_2F_2$
b mit HCl behandelt.
(Beachte Si 2435,2.)

Eine von O. Herting[1]) gemachte Beobachtung, daß $WO_3$ mit $H_2F_2$ bei Zusatz von $SiO_2$ in höherem Maße verflüchtigt wird, konnte von uns nicht bestätigt werden.

Alle in der Tab. II, (S. 331) angeführten Metalle werden in salzsaurer Lösung durch $H_2S$ gefällt. Wenn keine Elemente der Gruppe I vorhanden sind und deshalb Ag als AgCl nicht dort erfaßt wird, wird es im Sulfidniederschlag nachgewiesen.

Die Standardlösungen dieser Elemente enthielten, mit Ausnahme von $AgNO_3$-Lösung, 10% HCl und kamen ebenso wie der zu prüfende $H_2S$-Niederschlag im Filter auf Glasplatte zur Untersuchung. Als Gegenelektrode diente ein spektrographisch reiner Kohlestift.

Der Mo-Nachweis könnte durch Verwendung der eigentlichen letzten Linien 3798,3, 3864,1 und 3902,9 empfindlicher gestaltet werden, wenn man einen Teil des $H_2S$-Niederschlages für die Prüfung auf Mo im Spektrographen für sichtbares Gebiet, wegen seiner größeren Dispersität, vornehmen würde. Eine Teilung des Niederschlages würde aber die Empfindlichkeit aller anderen Elemente dieser Gruppe, die ihre letzten Linien nur im U. V. haben, erheblich zu ihren Ungunsten beeinflussen.

Bei dem Versuch, den oft beklagten As-Nachweis empfindlicher zu machen, war die Beobachtung von Interesse, daß V- oder Fe-Salze, die gleichzeitig verdampft wurden, die Intensität von As 2288,1 und 2349,8 steigern, und dies verdient im Rahmen des Einzelnachweises von As quantitativ verfolgt zu werden.

Es genügt, den $H_2S$-Niederschlag auf der Glasplatte vor der Zugabe von Gelatine mit konz. Salzsäure anzufeuchten; man braucht ihn nicht zuerst vollständig in Königswasser zu lösen; die konz. Salpetersäure

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **14**, 165 (1901).

verursacht ein Verpuffen des Präparates im Funken, was vermieden werden soll.

Tabelle II.

| Element | Erfassungsgrenze in $\gamma$ | Grenzverhältnis | Letzte Linien | Störungsmöglichkeiten |
|---|---|---|---|---|
| | | | Gruppe II: | |
| Ag . . . | 0,1 | $1:10^4$ | 3280,7<br>3383,9 | Cu 3279,8 ($>10$) |
| As . . . | 5 | $1:2.10^2$ | 2349,8<br>2780,2 | Bi 2780,5 ($>10$)<br>Sn 2779,8 ($>10$) |
| Sb . . . | 1,0 | $1:5.10^2$ | 2311,5[1])<br>2598,1<br>2769,9 | Ag 2767,5 ($>10$) |
| Sn . . . | 0,5 | $1:2.10^3$ | 2863,3<br>3009,1<br>3034,1 | |
| Cu . . . | 0,5 | $1:2.10^3$ | 3247,5<br>3274,0 | |
| Hg . . . | 1,0 | $1:5.10^2$ | 2536,5 | |
| Pb . . . | 0,5 | $1:10^3$ | 3639,6<br>3683,5 | |
| Bi . . . | 1,0 | $1:10^3$ | 2898,0<br>3024,6 | As 2898,7 ($>1000$) |
| Cd . . . | 0,1 | $1:10^4$ | 2265,0<br>2288,0 | As 2288,1 ($>10$) |
| Mo . . . | 0,5 | $1:2.10^3$ | 2683,2<br>2684,1<br>2816,1 | Sb 2682,8 ($>100$) |

Der Fe-Cr-Al-Nachweis im Niederschlag ihrer Hydroxyde erfolgte im sichtbaren Gebiet, da im U. V. die Nachweissicherheit der in Spuren vorliegenden Komponente bei größeren Konzentrationen ($\sim 1000\ \gamma$) von Fe oder Cr durch die Häufigkeit und gegenseitige Störung ihrer Linien nicht nur leidet, sondern oft hinfällig wird.

Be kann nur im U. V. bestimmt werden und zu seiner Prüfung muß ein Teil der $NH_3$-Fällung im U. V. verfunkt werden. Bei viel Fe muß der Be-Nachweis immer in Frage gestellt werden.

Die im Laufe des Trennungsganges im Filtrat zurückbleibenden Metalle Co, Ni, V, Mn, Zn, Erdalkalien und Alkalien werden nach der

[1]) Sb 2528,5 ist wegen Si 2528,5 nicht verwendbar, weil die Bestimmungen auf Glasplatten ohne Goldfolie ausgeführt wurden.

Teilung der Lösung — wie es aus dem Arbeitsschema hervorgeht — im U. V. und S. nachgewiesen. Zur Kontrolle werden auf beiden photographischen Platten die Spektren verfolgt.

Von den Co-Linien hatte sich 2424,9 als sehr empfindlich erwiesen, obwohl sie ausgesprochene Bogenlinie ist. Die Einführung der „Kohleelektrode" scheint im allgemeinen den bogenähnlichen Charakter der Hochfrequenzspektra noch zu erhöhen.

Zur Prüfung auf Mg verwendeten wir nicht die eigentlichen letzten Linien 2795,5, 2802,7, 2852,1, weil sie immer auftraten, sondern die in der Tab. III, angeführten, ihnen benachbarte Linien gleichen Tripletts. Bei Na und Ca ist nur die Erfassungsmenge angegeben, die auf Grund der Intensitätszunahme ihrer stets auftretenden Linien von den äußeren Verunreinigungen (Staub der Luft) sicher unterschieden werden kann. Aus diesem Grunde sind auch die Unterschiede in den Erfassungsgrenzen zwischen Ca, Sr und Ba und Li und Na zu verstehen.

Die Differenzen in den Minimalmengen innerhalb der Alkalien rühren nur daher, daß man bei Li und Na mit der Grundlinie arbeitet, bei K und Rb dagegen mit dem zweiten Glied der Grundlinie, dessen Intensität rund 100mal geringer ist. Die Grundlinien von K und Rb liegen aber im Ultrarot und kommen zur Identifizierung praktisch nicht in Frage, da dieses Gebiet von den üblichen Spektrographen nicht erfaßt wird. Caesium konnte nur mit 1000 $\gamma$ gefunden werden: 4555,3 und 4593,2 sind nicht genügend empfindlich und die Grundlinien liegen wiederum im Ultrarot. Von den 3 letzten Li-Linien 4603,2, 6103,6 und 6707,8 ist 6103,6 bei der Hochfrequenzanregung die geeignetste Linie und läßt sich bis 0,1 $\gamma$ Li verfolgen. Man findet sie in den Tabellen der Restlinien nicht erwähnt.

Tabelle III.

| Element | Erfassungsgrenze in $\gamma$ | Grenzverhältnis | Letzte Linien | Störungsmöglichkeiten |
|---|---|---|---|---|
| | | Gruppe III: | | |
| Fe ..... | 1,0 | $1:5.10^2$ | 3618,7<br>4383,5<br>4404,7 | Cr 4385,0 ($>$ 100) |
| Cr ..... | 0,5 | $1:10^3$ | 4254,3<br>4274,8<br>4289,7 | |
| Al ..... | 0,5 | $1:10^3$ | 3944,0<br>3961,5 | Cr 3963,7 (1000) |
| Be ..... | 0,5 | $1:2.10^3$ | 2348,6<br>2494,4<br>2650,9 | Fe 2348,1 (1000)<br>Fe 2493,3 ($<$ 100) |

| Element | Erfassungsgrenze in $\gamma$ | Grenzverhältnis | Letzte Linien | Störungsmöglichkeiten |
|---|---|---|---|---|
| | | Gruppe IV: | | |
| Co ..... | 0,1 | $1:2.10^3$ | 2378,6 | |
| | | | 2388,9 | |
| | | | 2424,9 | |
| Ni ..... | 0,1 | $1:2.10^3$ | 2316,0 | |
| | | | 2394,6 | |
| | | | 2416,1 | Co 2416,9 ($>$ 1) |
| V ..... | 0,1 | $1:10^4$ | 2677,8 / 2678,6 | Na 2680,4 ($>$ 100) |
| | | | 2706,2 | Mn 2705,7 ($>$ 100) |
| | | | 2908,8 | |
| Mn ..... | 0,1 | $1:10^4$ | 2576,1 | |
| | | | 2593,0 | Na 2593,8 ($>$ 100) |
| | | | 2605,0 | |
| | | | 2933,1 | |
| Zn ..... | 0,5 | $1:2.10^3$ | 4722,1 | |
| | | | 4810,5 | |
| Mg ..... | 0,5 | $1:2.10^3$ | 2779,9 | |
| | | | 2790,8 | |
| | | | 2798,0 | Mn 2798,3 ($>$ 100) |
| Ca ..... | 0,5 | $1:10^3$ | 3933,7 | |
| | | | 3968,5 | |
| | | | 4226,7 | |
| Sr ..... | 0,05 | $1:10^4$ | 4077,7 | |
| | | | 4215,5 | Rb 4215,6 ($>$ 100) |
| | | | 4607,3 | Li 4603,2 ($>$ 1) |
| Ba ..... | 0,05 | $1:10^4$ | 4554,0 | Cs 4555,3 (1000) |
| | | | 4934,1 | |
| Li ..... | 0,1 | $1:10^4$ | 6103,6 | Ca 6102,7 ($>$ 100) |
| | | | 6707,8 | |
| Na ..... | 1,0 | $1:10^3$ | 5890,0 | |
| | | | 5895,9 | |
| K ..... | 50 | 1:2.10 | 4044,1 | Untergrundschwärzung |
| | | | 4047,2 | durch Banden |
| Rb ..... | 100 | 1:10 | 4201,8 | |
| | | | 4215,6 | Sr 4215,5 ($>$ 0,1) |

Die Standardlösungen aller in der Tab. III genannten Metalle, mit Ausnahme von V, das als Ammonvanadat zur Untersuchung kam, wurden aus der Lösung ihrer Chloride hergestellt und enthielten etwa 10% HCl.

Die Zusammenstellung in den Tab. I, II und III, (S. 329, 331/333) erweckt vielleicht den Eindruck, als ob die Hochfrequenzmethode ausschließlich bei der Untersuchung für Metalle in Frage käme. Dem ist aber nicht so: wir konnten B (in $Na_2B_4O_7$) bis zu 0,5 $\gamma$ und P [$(NH_4)_2 HPO_4$] bis zu 1,0 $\gamma$ verfolgen. Die Versuche, B als Borsäureester unmittelbar unter dem Funken zu verflüchtigen, erwiesen sich eher als von Nachteil für die Empfindlichkeit und dies ist wohl durch die spontane Flüchtigkeit des Esters verursacht.

### Reinigung der Niederschläge durch Elektrodialyse.

Es ist bekannt, daß insbesondere voluminöse Niederschläge an ihrer Oberfläche fremde Ionen oder Nichtelektrolyte aus der Lösung adsorbieren.

In unserem Trennungsgang war die möglichst quantitative Trennung des Niederschlags von der ihn umgebenden Lösung und seine Reinheit für spektrographische Untersuchung von großer Wichtigkeit: Niederschläge von über 100 $\gamma$ der Gruppe I ($SiO_2$, $WO_3$), und insbesondere der Hydroxyde von Fe-Al-Cr mußten von Elementen der Gruppe IV möglichst befreit werden, da diese in größeren Konzentrationen eine neue Störungsquelle durch benachbarte oder koinzidierende Linien verursachen könnten. Eine besondere dialytische Reinigung kleiner Niederschlagsmengen in der Größe von weniger als 10 $\gamma$ war nicht nötig. Durch 2maliges Fällen ließ sich ein genügender Reinheitsgrad erzielen. War in der Lösung beim Fällen mit HCl, $H_2S$ oder $NH_3$ auf die Anwesenheit geringster Niederschlagsmengen zu schließen — Niederschläge in der Größenordnung von rund 1 $\gamma$ sind in 2—3 *ccm* Lösung durch Filtration kaum zu erfassen — so wurden diese durch Zugabe einer bekannten Lösung einer der Gruppenkomponenten (etwa 10—100 $\gamma$) mitgefällt. Die spektrographische Prüfung auf etwaiges Vorhandensein des Zusatzelementes in der ursprünglichen Analysenlösung mußte in solchen Fällen natürlich in einer besonderen Probe geschehen.

Größere Niederschlagsmengen ($> 100\,\gamma$), die gereinigt werden sollten, wurden in einer Mikronutsche mit feinster Glasfilterkörnung (12 G 4 *l*), auf die ein gehärtetes Filter aufgelegt wurde, abgesaugt; auf den Niederschlag wurde ein ebensolches dicht an der Glaswand anliegendes Filterchen gegeben. Nach Einführung der beiden Elektroden (Anode: Platin) wurde dann unter langsamem Wasserzutropfen mit einer Spannung von 220 V dialysiert. Die beiden gehärteten Filter begrenzten den Mittelraum mit dem eingeschlossenen Niederschlag einer „Dialysierzelle". Auf diese Weise läßt sich die Kieselsäure nach etwa 8 Stunden rein erhalten.

Bei der Reinigung der Hydroxyde von Fe-Cr-Al war es notwendig,

auf der Glasfiltermasse eine dünne[1]) Kollodiummembran zu erzeugen, da etwas vom Niederschlag kolloidal zur Kathode durch das gehärtete Filter abwanderte. Hier wurde die Elektrodialyse mit einer feineren Ultrafiltration verbunden. Diese Anordnung ist in der Abb. 37 abgebildet.

Die durch die vorhergehende 2malige Fällung und darauffolgende 8stündige Elektroultradialyse gereinigten Hydroxyde wurden mit den beiden Filterchen auf die Glasplatte gegeben. Die Nutsche wurde mit warmer Salzsäure ausgespült, diese Lösung auf das Filter getropft, eingedampft, der Rückstand in Gelatine eingebettet und durch die Aufnahme des Funkenspektrums auf seine Reinheit geprüft. Der gereinigte Niederschlag ergab keine feststellbaren Verluste von Fe, Al, Cr durch ihre teilweise Löslichkeit und war frei von Co, Ni, V, Mn, Mg und Alkalien. (Alle diese Versuche wurden im Rahmen eines vollständigen Trennungsganges, d. h. beim Vorhandensein aller angegebenen Elemente der Gruppe IV in der Lösung durchgeführt.) Äußerst schwierig war es, die Fällung frei von Ba und Sr — beim Ca ließ es sich nicht entscheiden, weil stets Ca-Linien auftreten — zu erhalten. Es scheint, daß hier ein Teil von Ba und Sr, in ammoniakalischer Lösung durch $CO_2$ der Luft gefällt, als Carbonat im Niederschlag vorliegt. Man muß daher die $NH_3$-Fällung nicht zu lange an der Luft stehen lassen. Eine andere Variation im Trennungsgang, nämlich die, daß aus der Lösung nach dem $H_2S$-Einleiten mit $NH_3$ und $(NH_4)_2CO_3$ Fe, Al, Cr, Mn, Ca, Sr und Ba gefällt und diese Elemente nebeneinander im Niederschlag analysiert werden, wäre in Betracht zu ziehen. Dazu ist aber ein Spektrograph von größter Dispersion nötig.

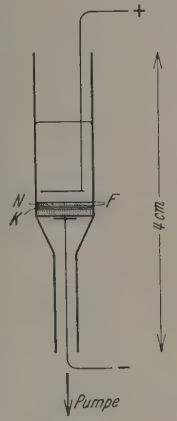



Abb. 37.
Mikronutsche zur Reinigung der Niederschläge durch Elektroultrafiltration.
F = gehärtete Filter.
N = Niederschlag.
K = Kollodiummembran.

### Probeanalyse.

Im folgenden soll am Beispiel einer Probeanalyse, deren Zusammensetzung dem Ausführenden nicht bekannt war, gezeigt werden, in welchem Maße die Elemente quantitativ aus ihrem Gemisch erfaßt werden können und wie dies durch vergleichende Anordnung der Standardspektren möglich ist.

Die fragliche Lösung zeigte eine Trübung und wurde mit Salzsäure eingedampft, der Rückstand wurde mit Salzsäure aufgenommen und auf ein gehärtetes Filter in der Mikronutsche abgesaugt. Die eine Hälfte

[1]) Auf ganz dünne Beschaffenheit der Kollodiummembran wurde besonders Wert gelegt, da eine dicke Kollodiumschicht durch Quellung selbst beträchtlich adsorbiert.

des Filters wurde auf Goldfolie in Gelatine mit Flußsäure im U. V., die andere im S. restlos im Funken verbrannt. Daran anschließend wurden Standardpräparate von je 1, 10 und 100 $\gamma$ $Si^{\cdots}$ und $Ag^{\cdot}$, bezw. $W^{\cdots\cdots}$ und $Ti^{\cdots}$ auf den gleichen photographischen Platten aufgenommen.

Der $H_2S$-Niederschlag — mit Salzsäure vor dem Gelatinieren angefeuchtet — wurde zwischen den Spektren aller Elemente der Gruppe II (Tab. II, S. 331) mit je 1, 10 und 100 $\gamma$ spektrographiert.

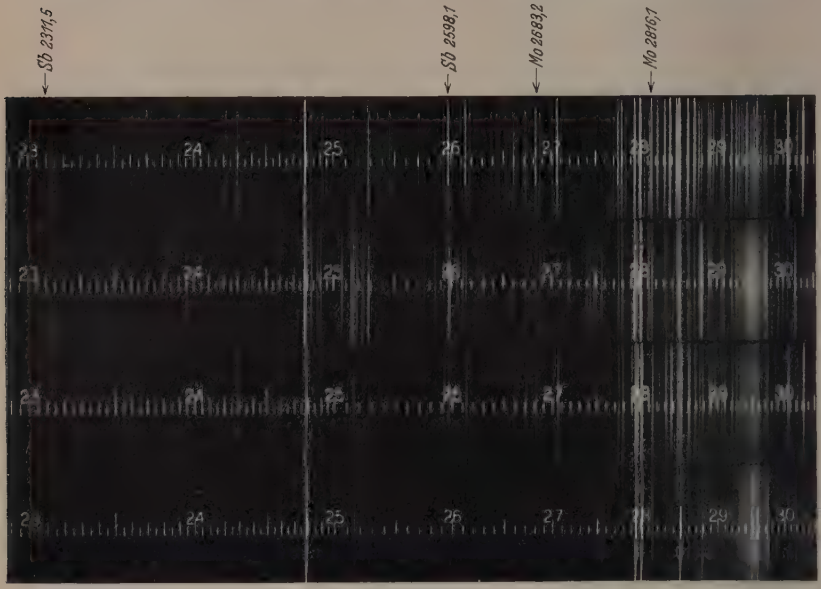



Abb. 38.
Anordnung der Vergleichsspektra bei einer Probeanalyse
1 je 100 $\gamma$ As, Sb, Sn, Cu, Hg, Pb, Bi, Cd, Mo
2 $H_2S$-Niederschlag (unbekannt)
3 je 10 $\gamma$ As, Sb, Sn, Cu, Hg, Pb, Bi, Cd, Mo
4 je 4 $\gamma$ „ „ „ „ „ „ „ „ „

In der Abb. 38 ist ein kleiner Ausschnitt aus dem Spektrogramm wiedergegeben.

Im Filtrat der $H_2S$-Gruppe konnte nach dem Versetzen mit $NH_3$ unter Zugabe von $NH_2OH.HCl$ kein Niederschlag beobachtet werden. Die Lösung wurde daher eingedampft, von Ammonsalzen befreit, in verd. Salzsäure aufgenommen, im Filter auf der Glasplatte eingedampft, das Filter in zwei Teile geteilt und im U. V. und S. durch Vergleich mit nach ihrer Konzentration abgestuften Lösungen der Elemente der Gruppe IV analysiert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle IV.

| Element | Gegeben $\gamma$ | Gefunden $\gamma$ | Element | Gegeben $\gamma$ | Gefunden $\gamma$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Ag . . . . | 10 | 1—10 | Mn . . . . | 1 | $\sim 1$ |
| Si . . . . | 30 | 10—100 | Zn . . . . | 5 | 1—10 |
| W . . . . | 30 | 10—100 | Cr . . . . | 1,5 | — |
| Sb . . . . | 20 | 10—100 | Ca . . . . | — | $\sim 1$ |
| Mo . . . . | 10 | 10—100 | Ba . . . . | 10 | $\sim 10$ |
| Co . . . . | 3 | 1—10 | Mg . . . . | 5 | 1—10 |
| Ni . . . . | 3 | 1—10 | Li . . . . | 5 | 1—10 |

1,5 $\gamma$ Cr konnten als $NH_3$-Niederschlag nicht bemerkt werden. Nach Bekanntgabe der Zusammensetzung der Lösung war Cr im Filtrat deutlich nachweisbar.

Wenn auch die Quantität der nebeneinander in Lösung oder Niederschlag vorliegenden Elemente nur in weiten Grenzen festgelegt werden kann und der Fehler im allgemeinen rund 50% beträgt, wird man, so lange die Zusammensetzung im Dampf stark variieren kann, auf die genaue Messung der Intensitäten verzichten und sich mit dem Auszählen und Vergleich der Linien, verbunden mit der rohen Schätzung der Linienintensität, der auf der gleichen photographischen Platte mitaufgenommenen Spektra von Präparaten bekannter Konzentration begnügen müssen.

Die Verluste, die beim Abtrennen des Niederschlags von der Lösung oder durch teilweise Löslichkeit des Niederschlags beim Auswaschen entstehen können, fallen weniger ins Gewicht und können, wie wir es hier zeigten, durch eine Mindestzahl von chemischen Trennungsoperationen auf ein Minimum beschränkt werden. Die Adsorption von gelösten Stoffen im Niederschlag kann bedeutendere Fehler mit sich bringen.

Der Hauptvorteil dieser Hochfrequenzmethode wird im schnellen Herstellen von Standard-Gelatinepräparaten durch Auftropfen von eingestellten Lösungen mit geeichten Capillaren (1 Tropfen = 0.01 *ccm*), und im sauberen Arbeiten auf einer Glasplatte liegen.

## Zusammenfassung.

Durch Einbetten des Filters mit Niederschlag oder Lösung in spektroskopisch reine Gelatineemulsion wird bei einer Hochfrequenzanordnung die Kombination Metall- oder Kohle- „Kohleelektrode" geschaffen.

Dieses Arbeitsverfahren weist gegenüber dem reinen Lösungsfunken eine Intensitätssteigerung der Linien und somit größere Empfindlichkeit auf. Es gestattet ferner, mit geringsten Flüssigkeitsmengen zu arbeiten.

Aus der Lage der Linien können in Zweifelsfällen die Metalle der Gegenelektrode oder dem untersuchten Präparat zugeordnet werden.

Ein systematischer chemischer Trennungsgang von 32 Elementen wird aufgestellt. Es werden die Erfassungsgrenze und die Grenzverhältnisse unter Berücksichtigung der Störungsmöglichkeiten durch benachbarte Linien der in diesem zusammengefaßten Elemente bestimmt.

Die Niederschläge werden durch Elektrodialyse und Ultrafiltration von adsorbierten Elektrolyten befreit.

Am Beispiel einer Analyse wird gezeigt, in welchem Maße eine quantitative Bestimmung mehrerer Elemente aus ihrem Gemisch möglich ist.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Förderung dieser Arbeit durch ein Stipendium (N. Brecht-Bergen) und Bereitstellung der Apparatur.

*Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, März 1935.*

---

## Zur Frage des physiologischen Arsens und der Verwendung des Kjeldahlkolbens zu seinem Nachweis.

Von

**Dr. W. Deckert.**

Hamburg, Hygienisches Staatsinstitut.

[Eingegangen am 25. März 1935.]

Unter obigem Titel hat kürzlich G. Lockemann[1]) an dieser Stelle einige Versuche veröffentlicht, die zeigen, daß beim Kochen von konz. Schwefelsäure oder Schwefelsäure + Salpetersäure (Neumannschem Säuregemisch) in Kjeldahlkolben aus Jenaer Glas Arsen in geringer Menge in Lösung geht. Aus den Versuchen zieht Lockemann den Schluß, daß die Anwendung des Kjeldahlkolbens für die Zerstörung organischer Stoffe bei der Untersuchung auf das physiologische Vorkommen von Arsen überhaupt als unzulässig bezeichnet werden muß. Statt dessen empfiehlt er die Anwendung von Quarzkolben. Ein Kjeldahlkolben aus Quarz sei zwar teurer als ein solcher aus Glas, aber dafür seien die mit seiner Hilfe gewonnenen Ergebnisse für den Arsennachweis auch wirklich zuverlässig.

Ich halte diese Lockemannsche Forderung, nur solche Arsenbestimmungen als zuverlässig anzuerkennen, die nach Veraschung des Materials in einem Kjeldahlkolben aus Quarz gewonnen wurden, für übertrieben und möchte das kurz begründen.

1. Nach Lockemann kann der durch Benutzung von Kjeldahlkolben aus Jenaer Glas verursachte Fehler bis zu 30—40 $\gamma$ As bei einer Analyse ausmachen. Nach eigenen Versuchen mit fünf verschiedenen

[1]) Diese Ztschrft. **100**, 20 (1935).

Kjeldahlkolben aus Jenaer Glas erhielt ich bei wiederholtem Auskochen der Kolben mit je 25 *ccm* konz. Schwefelsäure erheblich weniger Arsen in Lösung als Lockemann, wie folgende Tabelle zeigt:

| | Bezeichnung der Kolben | Aus dem Kolben gelöste As-Menge in $\gamma$ nach je 2stündigem Auskochen mit 25 *ccm* konz. Schwefelsäure | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 1. Behandlung | 2. Behandlung | 3. Behandlung |
| 1 | 300 *ccm*, neu | 8 | $< 1$ | $< 1$ |
| 2 | 300 *ccm*, neu | 6 | $< 1$ | 1 |
| 3 | 500 *ccm*, gebraucht | 8 | 1 | 2 |
| 4 | 500 *ccm*, neu | 9 | $< 1$ | $< 1$ |
| 5 | 300 *ccm*, gebraucht | $< 1$ | 1 | $< 1$ |

Ich möchte hieraus den Schluß ziehen, daß durch vorheriges zweistündiges Auskochen der zur As-Bestimmung benutzten Kjeldahlkolben aus Jenaer Glas mit konz. Schwefelsäure die von Lockemann aufgewiesene Fehlerquelle zum mindesten erheblich erniedrigt werden kann.

2. Nach I. Bang[1]), C. N. Myers und L. H. Cornwall[2]), H. E. Cox[3]) sowie L. Schwarz und W. Deckert[4]) sind in der Regel erst Werte von mehreren 100 $\gamma$ As in 1 *l* Urin oder in 100 *g* Stuhl oder in 1 *g* Haar zur Feststellung eines pathologischen Zustandes verwertbar. Darum kann, wenn man bei As-Bestimmungen im physiologischen Material stets die vollen Materialmengen einwägt, auf die man das Arsenergebnis zu beziehen pflegt, selbst ein Fehler von 30—40 $\gamma$ As bei der Beurteilung des Befundes meist außer Betracht bleiben.

3. Nach privater Mitteilung des Jenaer Glaswerks Schott & Gen. ist diese Firma bereit, in geringem Umfang für den Sonderzweck der Arsenbestimmung Kjeldahlkolben aus arsenfreiem Jenaer Glas anzufertigen. Es muß hierbei lediglich in Kauf genommen werden, daß diese Geräte blasiger ausfallen, als man dies sonst bei dem Schottschen Geräteglas gewohnt ist. Daher ist man selbst in solchen Fällen, wo es auf den von Lockemann gewünschten Genauigkeitsgrad ankommt, nicht auf die Verwendung von Quarzkolben allein angewiesen.

Zusammenfassend möchte ich sagen: Der vorsichtige und gewissenhafte Analytiker hat auch in Zukunft Anspruch auf Anerkennung seiner Arsenbefunde als zuverlässig, selbst wenn sie nicht unter Verwendung eines Quarzkolbens erzielt wurden.

[1]) Biochem. Ztschrft. **165**, 364 (1925); vergl. diese Ztschrft. **88**, 7, 15 (1932). — [2]) Americ. Journ. of Syph. **9**, 647 (1925); vergl. diese Ztschrft. **88**, 7, 15 (1932). — [3]) Analyst **50**, 3 (1925); vergl. diese Ztschrft. **66**, 398 (1925). — [4]) Arch. f. Hyg. **106**, 346 (1931); vergl. diese Ztschrft. **95**, 376 (1933).

# Schlußwort zu den Ausführungen von Dr. W. Deckert: „Zur Frage des physiologischen Arsens und der Verwendung des Kjeldahlkolbens zu seinem Nachweis."

Von

**Georg Lockemann.**

[Eingegangen am 30. März 1935.]

Herr Dr. Deckert hatte die Freundlichkeit, mir seine zu meiner Abhandlung über die Verwendung des Kjeldahlkolbens zum Arsennachweis gemachten Ausführungen vor der Drucklegung zuzusenden mit dem Anheimstellen, ein Schlußwort dazu zu sagen. Dieser Aufforderung komme ich gerne nach.

Ich hatte in meiner Abhandlung die Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß in keiner einzigen der 25 Veröffentlichungen aus den Jahren 1889—1932, deren Verfasser den Gebrauch des Kjeldahlkolbens empfehlen, z. T. als Standardverfahren fordern, auf die aus dem Arsengehalt des Glases drohende Gefahr hingewiesen worden ist, während vielfach der Besorgnis Ausdruck gegeben wird, es könnten gewisse Arsenverluste eintreten.

Auf Grund langjähriger Erfahrungen und der Ergebnisse besonderer, zur weiteren Klarstellung ausgeführter Versuchsreihen habe ich dann erklärt, daß alle diejenigen Untersuchungen, bei denen die Zerstörung der organischen Stoffe durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure im Kjeldahlkolben ausgeführt wurde, als wertlos anzusehen seien, soweit es sich um den Nachweis von Arsen bis zu etwa 0,040 *mg* handelt und soweit nicht durch besondere Versuche zuverlässig nachgewiesen worden ist, daß unter den bei der Hauptuntersuchung innegehaltenen Bedingungen aus dem Glas des Kjeldahlkolbens kein Arsen in die Untersuchungsprobe übergegangen sein kann.

Die Berechtigung dieser Schlußfolgerung wird auch durch die Ergebnisse der Nachprüfung durch Herrn Deckert nicht in Frage gestellt, da die Tatsache, daß Arsen aus dem Glas des Kjeldahlkolbens abgegeben wird, nur bestätigt wurde. Wieviel Arsen abgegeben wird, hängt natürlich außer von dem Arsengehalt des Glases selbst von der Erhitzungstemperatur und -dauer ab.

Ob durch vorheriges 2stündiges Auskochen des Kjeldahlkolbens mit konz. Schwefelsäure die von mir aufgezeigte Fehlerquelle erheblich erniedrigt werden kann, wie Deckert angibt, erscheint mir zweifelhaft; jedenfalls kann ich dieser Ansicht auf Grund meiner eigenen Erfahrungen nicht beitreten.

Liegt die vom Glas abgegebene Arsenmenge in der Größenordnung derjenigen, auf die man prüfen will, so muß sie zum mindesten quantitativ

bestimmt und entsprechend berücksichtigt werden, wenn nicht die ganze Untersuchung ihren Zweck verfehlen und zu falschen Folgerungen führen soll. Da unabhängig von der Menge der für die Untersuchung angewendeten Probe die aus dem Glase abgegebene Arsenmenge nur von den oben genannten Bedingungen abhängig ist, wird die Gefahr falscher Schlußfolgerungen um so größer, je kleiner die Untersuchungsprobe ist, z. B. bei der Untersuchung von Haaren, Nägeln usw.

Zur Vermeidung all dieser Schwierigkeiten habe ich den Gebrauch von Kjeldahlkolben aus Quarz empfohlen, da bisher kein arsenfreies schwer schmelzbares Glas bekannt war. Um so dankenswerter ist die Bereitwilligkeit der Jenaer Glaswerke Schott und Genossen, die auch mir freundlicherweise davon Mitteilung machten, für diesen Sonderzweck Kjeldahlkolben und andere Glasgeräte aus schwer schmelzbarem Glas ohne Zusatz von Arsen anzufertigen.

In Anbetracht des Umstandes, daß über die Frage des „normalen Arsens" schon außerordentlich viele Veröffentlichungen mit sich gegenseitig aufs schärfste widersprechenden Angaben gemacht worden sind — ich erinnere nur an die Arbeiten von A. Gautier und G. Bertrand einerseits und von K. Cerny, E. Ziemke und anderen andererseits — ferner in Anbetracht der Wichtigkeit der Schlüsse, die aus einigen fehlerhaften Arsenuntersuchungen zur Aufklärung der Ursache der sogenannten Haffkrankheit im Jahre 1924 gezogen wurden, erscheint mir die Forderung nach völlig arsenfreien Glasgeräten für derartige Zwecke nicht „übertrieben", sondern ebenso berechtigt und notwendig wie die nach möglichst arsenfreien Chemikalien.

Und auch in den Fällen, wo es sich nicht um den Nachweis von nur einigen Millionstel, sondern von mehreren Hunderten von Millionstel Grammen Arsen handelt, wird man als „vorsichtiger und gewissenhafter" Analytiker nur ungern ein Verfahren benutzen, von dem man von vornherein weiß, daß es mit einer höchst bedenklichen Fehlerquelle von ganz unsicheren Ausmaßen behaftet ist.

Jedenfalls würde das ganze umfangreiche Schrifttum über das Problem des normalen Arsens und über ähnliche Fragen, bei denen es sich um den Nachweis kleinster Arsenspuren handelt, auf einen ganz geringen Bruchteil zusammenschrumpfen, wenn man bei den experimentellen Untersuchungen von Anfang an sowohl Chemikalien als auch Glasgeräte von größter Arsenfreiheit benutzt hätte. Dieses Schrifttum hätte dann nicht nur den Vorzug des geringeren Umfanges, sondern auch den der Zuverlässigkeit der darin enthaltenen Angaben.

*Berlin,*
*Chemische Abteilung des Instituts Robert Koch, 29. März 1935.*

# Beiträge zur Borsäure-Alkohol-Flammenreaktion.

Von

**Woldemar Stahl.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Lettlands, Riga.

[Eingegangen am 22. März 1935.]

Diese Beiträge stellen eine Fortsetzung der Untersuchungen über die älteste Borsäurereaktion[1]) dar.

Es erweist sich, daß die Folgerung hinsichtlich der optimalen Schwefelsäuremenge im Einklang mit den Literaturangaben steht, die schon vor längerer Zeit erschienen sind, die aber vom Standpunkt der Analytik bisher nicht beachtet worden sind.

Ferner glaube ich den Einfluß der gegenseitigen Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf die Flammeneffekte aufgeklärt zu haben.

Die Ausführung des Nachweises minimalster Bormengen ist am besten so zu gestalten, wie es unten angegeben ist.

## Über das Optimum der Schwefelsäuremenge.

Aus meinen Untersuchungen[2]) geht hervor, daß die optimale Flammenfärbung dann erscheint, wenn man zu 5 Vol. Methylalkohol etwa 1 Vol. konz. Schwefelsäure nimmt[3]). Nachdem diese Untersuchungen veröffentlicht waren, fand ich die Arbeit von G. Cohn[4]) über Borsäureester, in welcher das optimale Verhältnis der Reagenzien bei Herstellung des Borsäuretrimethylesters von $B_2O_3$ und Methylalkohol, in Gegenwart von Schwefelsäure ermittelt wird.

Cohn nimmt die Stoffe in acht verschiedenen Verhältnissen (s. die inke Seite der nachstehenden Tabelle), und führt die Reaktion bei etwa

| | Methylalkohol | | Schwefelsäure | Ester | Methylalkohol | Schwefelsäure | Ester |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *g* | *ccm* | *ccm* | *g* | *ccm* | *ccm* | *g* |
| 1 | 30 | 37,5 | 12 | 6 | 15 | 4,8 | 2,4 |
| 2 | 30 | „ | 10 | 8 | „ | 4,0 | 3,2 |
| 3 | 30 | „ | 8 | 8,5 | „ | 3,2 | 3,4 |
| 4 | 40 | 50 | 10 | 12,5 | „ | 3,0 | 3,75 |
| 5 | 40 | „ | 8 | 10 | „ | 2,4 | 3,0 |
| 6 | 50 | 62,5 | 10 | 10 | „ | 2,4 | 2,4 |
| 7 | 50 | „ | 12 | 13 | „ | 2,88 | 3,12 |
| 8 | 60 | 75 | 12 | 8 | „ | 2,4 | 1,6 |

[1]) W. Stahl, diese Ztschrft. **83**, 268 (1931). — [2]) a. a. O. S. 280. — [3]) Auf 1 *ccm* Methylalkohol 5—6 Tropfen konz. Schwefelsäure. — [4]) Pharm. Zentralhalle **52**, 479 (1911).

50° aus. Bei jedem Versuch ließ er auf 10 *g* $B_2O_3$ verschiedene Gewichtsmengen von reinem Methylalkohol und verschiedene Volummengen konz. Schwefelsäure einwirken. Der als leichte Ölschicht abgeschiedene Ester wurde roh gewogen.

Um die Ergebnisse von Cohn mit den meinigen vergleichen zu können, sind die Gewichtsmengen des Alkohols (spezifisches Gewicht 0,800) auch in *ccm* ausgedrückt und auf der rechten Seite der Tabelle die Säuremengen auf ein und dieselbe Alkoholmenge — 15 *ccm* — bezogen worden, gleich wie in meiner Arbeit. Die rechte Seite der Tabelle zeigt, daß die Ausbeute an Ester dann die größte ist, wenn auf 15 *ccm* Methylalkohol 3 *ccm* Schwefelsäure genommen werden, was mit meinen

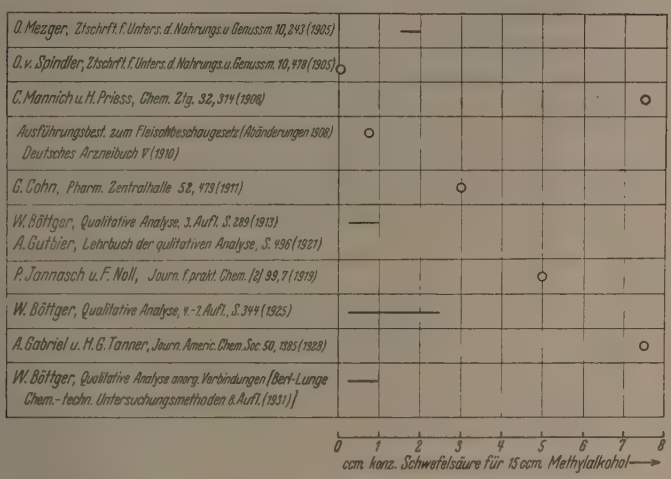



Abb. 39.

Untersuchungen im Einklang steht. Nimmt man mehr oder weniger Schwefelsäure, so ist die Ausbeute kleiner. Dieselbe Folgerung bestätigt sich, wenn auch derjenige Teil des Esters abgeschieden wird, welcher, nach Abscheidung der Hauptmenge, in der unteren Schicht verblieben ist (s. Cohn, Versuche 4, 7 und 8), und die gesamte Estermenge auf die primäre Schwefelsäuremenge bezogen wird.

In den Versuchen 5, 6 und 8 werden deswegen verschiedene Estermengen gewonnen, weil das Gesamtvolumen des Alkohols und der Schwefelsäure verschieden ist. Im übrigen wird die herrschende Regelmäßigkeit durch die resultierende Zahlenfolge der Cohnschen Arbeit mit größeren Schwankungen ausgedrückt.

Die Mengen Methylalkohol und Schwefelsäure in den bisherigen Vorschriften, wo sie zahlenmäßig angegeben werden, zeigt graphisch Abb. 39.

Um die verschiedenen Literaturangaben miteinander vergleichen zu können, ist für die angegebenen Zahlen ein Maßstab gewählt, und zwar eine Methylalkoholmenge von 15 *ccm*. Es wurde angenommen, daß 1 *ccm* konz. Schwefelsäure 30 Tropfen enthält.

Sind die Mengen der Reagenzien genau angegeben, so zeigt das Diagramm einen Punkt, sind sie nur in gewissen Grenzen angegeben, so wird das durch eine Gerade entsprechender Länge angedeutet. Läßt man die Vorschritt von O. v. Spindler beiseite, so sieht man, daß die kleinste Säuremenge (0,25 *ccm*) sich zu der größten (7,5 *ccm*) wie 1:30 verhält, oder wie 1 Tropfen zu 1 *ccm*.

Das optimale Verhältnis wird von Cohn angegeben, aber vom Standpunkt der Analytik ist es nicht beachtet worden.

Nach der Vorschrift von Mezger kann die Schwankung der Säuremenge etwas größer sein, als auf dem Diagramm angedeutet ist.

Die winzige Säuremenge, die v. Spindler nimmt, hat keine praktische Bedeutung für den Flammeneffekt.

Cohn untersucht auch das optimale Verhältnis der reagierenden Stoffe bei Herstellung von Borsäureäthylester. Schlußfolgerungen kann man aus diesen Untersuchungen nicht ableiten, da die Schwefelsäuremenge wenig variiert wird (auf 15 *ccm* Äthylalkohol werden 2,4—3,0 *ccm* Schwefelsäure genommen).

### Einfluß der gegenseitigen Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf die Flammeneffekte.

Gleichzeitig mit der Hauptreaktion — Bildung von Borsäuretrialkylester — verlaufen in dem reagierenden System auch zwei Nebenreaktionen zwischen den beiden Reagenzien:

$$ROH + HO \cdot SO_2 \cdot OH \rightleftarrows RO \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O \quad . \; . \; . \; (1)$$

$$RO \cdot SO_2 \cdot OH + ROH \longrightarrow ROR + H_2SO_4 \quad . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

Ist die Aufgabe die, Alkylschwefelsäure oder Äther herzustellen, so wird bedeutend mehr Schwefelsäure genommen, als dieses das Optimum der Borsäurereaktion verlangt. Um Methyl- oder Äthyläther herzustellen, wird die Reaktion bei höherer Temperatur ausgeführt. Bei niedrigen Temperaturen verlaufen beide Reaktionen mit sehr verschiedener Geschwindigkeit, wobei die der zweiten Reaktion im Vergleich zu der der ersten sehr klein ist[1]). Aber schon bei Zimmertemperatur bildet sich aus $C_2H_5OH$ und $H_2SO_4$ Äther, jedoch sehr langsam[2]). Die obigen Reaktionen verlaufen mit $CH_3OH$ schneller als mit $C_2H_5OH$[3]).

Durch die beiden Nebenreaktionen wird der Flammeneffekt vermindert. Die Größe des Einflusses der beiden Reaktionen hängt von

[1]) R. Kremann, Monatsh. f. Chem. **31**, 245 (1910). — [2]) A. Villiers, Compt. rend. **136**, 1452 (1903). — [3]) R. Kremann und H. Neumann, Monatsh. f. Chem. **31**, 1051 (1910).

der Schwefelsäuremenge, der Temperatur und der Aufbewahrungsdauer der Reagenzienmischung ab. Bei den früheren Untersuchungen prägt sich scharf der Einfluß der ersten Reaktion da aus, wo die Mischungen von Methylalkohol 40 Stunden gestanden haben; bei Äthylalkohol beträgt diese Zeit 17 und 65 Stunden[1]). Der Einfluß der zweiten Reaktion äußert sich dann, wenn die Reagenzienmischung mehrere Monate lang bei Zimmertemperatur gestanden hat: solche optimale Methylalkoholmischungen geben schon ohne Erwärmung, d. h. bei Zimmertemperatur, bedeutend größere Flammen des flüchtigeren Äthers.

Es wurde nun untersucht, wie sich die optimale $CH_3OH$-Mischung, die in 100 *ccm* rund 17 *ccm* Schwefelsäure enthält[2]), unter verschiedenen Umständen verändert, indem sowohl $H_2SO_4$ als auch $CH_3OH$ bestimmt wurde. Für jede $H_2SO_4$-Titration wurde eine Probe abgewogen, in den Meßkolben hineingebracht und mit Kalilauge, in Gegenwart von Methylorange, titriert. Dann wurde der Kolben bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und der $CH_3OH$-Gehalt nach der Methode von Waldemar M. Fischer und Arvid Schmidt[3]) bestimmt.

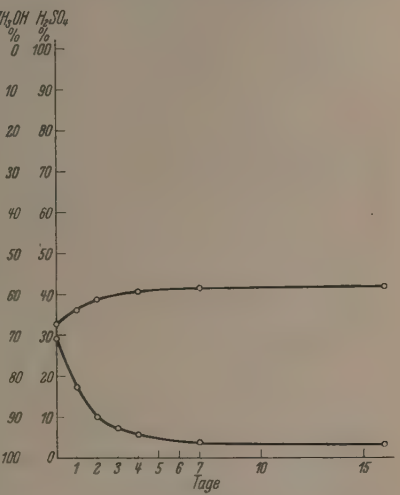



Abb. 40.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten: Wird die optimale $CH_3OH$-Mischung bei etwa 0° aufbewahrt, so hat ihre Veränderung im Laufe einer Woche keinen merklichen Einfluß auf die Borsäurereaktion. Wird sie aber so lange bei normaler Zimmertemperatur aufbewahrt, so gleicht der dann erhaltene Flammeneffekt (bei 60°) demjenigen, den eine frische Mischung mit etwa 4/10 der ursprünglichen Bormenge gibt.

Abb. 40 zeigt die Änderung der Mischung, die bei 21—22° aufbewahrt ist. Auf der Abszisse ist die Zeit — Tage — abgetragen, auf der Ordinate

[1]) Diese Ztschrft. **83**, 279, 282 (1931). Da bei diesen Versuchen die Temperatur einen starken Einfluß ausübt, so sei hier bemerkt, daß bei Aufbewahrung der Lösungen die Zimmertemperatur in der Nacht bedeutend niedriger war als die normale, denn diese Versuche sind während der kältesten Zeit des Winters ausgeführt worden. — [2]) Diese Ztschrft. **83**, 283 (1931). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 693 (1924); **59**, 679 (1926); vergl. diese Ztschrft. **72**, 269 (1927).

die prozentische Zusammensetzung, wobei $H_2SO_4$ von unten nach oben (untere Kurve), $CH_3OH$ dagegen von oben nach unten (obere Kurve) gezählt wird.

Abb. 41 zeigt die Größe des Effektes bei 21 und 60°, mit verschieden alten, bei 21—22° aufbewahrten optimalen Mischungen. Auf der Abszisse ist die Zeit im Maßstab des vorigen Diagramms abgetragen; auf der Ordinate sind die Effekte verzeichnet. Für jede Flammenbeobachtung wurde zu 10 *ccm* der zu untersuchenden Mischung 0,1 *ccm* der 21. Skalalösung (0,005 *mg*-Mol $H_3BO_3$) hinzugefügt.

Wenn man bei Herstellung der optimalen Mischung mit einem Kältebad kühlt, so ist der $H_2SO_4$-Gehalt nur um etwa 0,5% höher, als wenn man mit gewöhnlichem Wasser kühlt.

Die Veränderung, welche die Mischung bei Ausführung der Borsäurereaktion selbst erfährt, ist um so größer, je weniger die Mischung vorher von den Nebenreaktionen angegriffen ist.

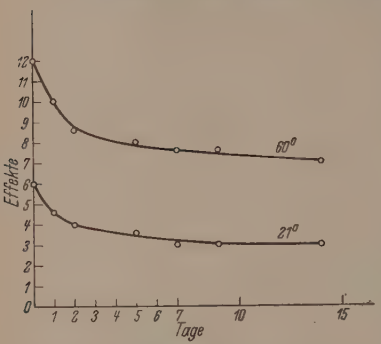


Abb. 41.

**Allgemeine Folgerungen.**

Die konz. Schwefelsäure ist bei der Reaktion notwendig, um die Borsäure frei zu machen und um das Wasser zu binden, das sich bei der Reaktion mit Alkohol bildet. Das ist ihre positive Arbeit. Die Schwefelsäure reagiert aber auch mit dem Alkohol und das ist ihre negative Arbeit. Bis zur optimalen Säuremenge ist die positive Arbeit im Übergewicht. Geht aber die Säuremenge über das Optimum hinaus, so überwiegt allmählich die negative Arbeit. In Gegenwart gewisser Schwefelsäuremengen ist die negative Arbeit so groß, daß die Flammeneffekte sogar kleiner sind, als wenn die Säure nicht zugegen wäre.

Die Dynamik der Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure ist von R. Kremann[1]) untersucht worden. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wird hervorgehoben: „die beiden Geschwindigkeiten" — die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit von Äthylschwefelsäure — „gehen mit steigender Schwefelsäurekonzentration durch ein schwach ausgeprägtes Minimum und steigen dann bei höherer Schwefelsäurekonzentration rapid an". Dieses Minimum liegt in den Grenzen, wo die Schwefelsäuremenge Null und Optimum ist[2]). Analoges betrifft auch die Reaktion mit Methylalkohol.

[1]) Monatsh. f. Chem. **31**, 274 (1910). — [2]) Diese Ztschrft. **83**, 282 (1931). Siehe Abb. 41.

**Ausführung des Nachweises.**

Um die minimalsten Bormengen nachzuweisen, ist es ratsam, die Reaktion mit der abgebildeten Apparatur (Abb. 42) auszuführen.

Die Länge des Probierrohres beträgt etwa 60 *mm*, der Durchmesser 10 *mm*. Das Ende des Luftzuführungsrohres reicht bis zum Boden des Probierrohres. Die Spitze des Gasabführungsrohres ist zu einer Capillare ausgezogen, die ihrerseits nach oben gebogen ist und einen Duranglasaufsatz (Länge 25 *mm*, Durchmesser 2,5 *mm*) trägt, um eine selbständig brennende Mikroflamme zu erzielen. Der Apparat wird von einem einfachen Halter aus dickem Glasstab und Klemme aus Phosphorbronzeblech getragen. Das Ende des Halters ist flachgedrückt, um den Apparat im Wasserbad aufrecht zu halten.

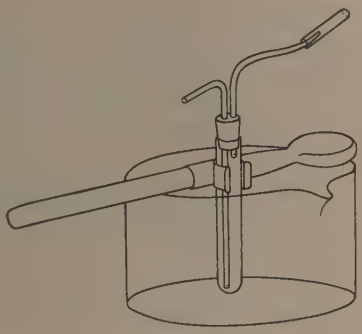


Abb. 42.

Zu der festen Substanzprobe im Probierrohr nimmt man bis 0,5 *ccm* frischer optimaler Mischung, verschließt das Probierrohr und überläßt alles ¼ Stunde sich selbst. Dann wird der Apparat ½ Minute im 65° Wasserbad erwärmt, herausgenommen und gleich darauf, mit Hilfe einer nichtleuchtenden flachen Flamme die Flammenbeobachtung ausgeführt. Der Glasaufsatz wird vor der Beobachtung etwas erwärmt und das Ende desselben 1 *cm* von der Flammenfläche und über ihr gehalten. Die Luft wird mit einem kleinen Gummigebläse in der Weise eingeleitet, daß bei dem Aufsatz 0,5—1 *cm* lange Flämmchen mit Unterbrechungen aufleuchten. Die Beobachtung geschieht im Halbdunkeln.

Kleine Mengen von Flüssigkeiten können im Probierrohr verdampft werden, vorher muß die Flüssigkeit jedoch mit 0,1 n-Kalilauge schwach alkalisch gemacht werden. Zu diesem Zweck verwendete Probierröhren müssen borfrei sein, wenn man in ihnen 3 Tropfen 2 n-Kalilauge verdampft und sie mit dem Rückstand leicht über der Bunsenflamme erwärmt.

Die minimalste Bormenge, die man auf diese Art nachweisen kann, ist 0,7 *ccm* einer $Na_2B_4O_7$-Lösung, die 0,00025 *mg*-Mol im Liter enthält, was 0,0043 *mg* $H_3BO_3$ oder 0,00076 *mg* B entspricht.

# Schnelle Bestimmung kleiner Bormengen durch die Intensität der Flammenfärbung.

(II. Mitteilung).

Von

**Woldemar Stahl.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Lettlands, Riga.

[Eingegangen am 22. März 1935.]

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die Borsäure Alkohol-Flammenreaktion[1]) sind vor einigen Jahren auch die ersten Versuche über die Bestimmung kleiner Borsäuremengen durch die Flammenfärbung mitgeteilt worden[2]). Die Arbeit wurde fortgesetzt, und die Methodik konnte im Laufe der Zeit so weit verbessert werden, daß bei vereinfachter Apparatur kleinere Bormengen — von 0,0022 *mg* B, oder 0,007 *mg* $B_2O_3$ an — bestimmt werden können. Normal kann sich die Differenz der Bestimmungen bis zu einer halben Stufe der angewendeten Skala erstrecken, was weniger als 15% beträgt.

## Prinzip der Methode.

Die Methode gründet sich auf die bemerkenswert leichte Flüchtigkeit des Borsäuremethylesters[3]), wie auch die große Empfindlichkeit der Flammenreaktion. Führt man die Esterdämpfe mit Hilfe eines Luftstroms aus der zu untersuchenden Lösung in die nichtleuchtende Gasflamme derart hinein, daß sie sich gleichmäßig grün färbt, so kann man durch die Intensität der Färbung den Borgehalt bestimmen.

Zur Arbeit ist erforderlich:

1. eine colorimetrische Skala von Standardlösungen, welche bestimmte Mengen Bor enthalten;

2. zwei Brenner entsprechender Konstruktion und gleicher Größe;

3. eine Apparatur, welche zu gleicher Zeit das Einleiten gleicher Luftvolumina in die zu untersuchende Lösung und die Standardlösung gestattet;

4. mehrere, nach Th. Rosenbladt[4]) modifizierte Borapparate.

Für die Ausführung der Borsäurereaktion wird die optimale Mischung benutzt, die aus 100 Vol. hochprozentigem Methylalkohol und 20 Vol. konz. Schwefelsäure besteht, oder die in 100 *ccm* Lösung rund 17 *ccm* konz. Schwefelsäure enthält[5]). Um kleinste Bormengen nachzuweisen, muß man frisch hergestellte Mischung verwenden. Doch eine frische Mischung verändert sich bei der normalen Zimmertemperatur

[1]) Diese Ztschrft. **83**, 268 (1931). — [2]) Diese Ztschrft. **83**, 340 (1931). — [3]) Diese Ztschrft. **83**, 275 (1931). — [4]) Diese Ztschrft. **26**, 18 (1887). — [5]) Diese Ztschrft. **83**, 283 (1931).

so weit, daß nach einer Aufbewahrung von 5 Tagen die kleinste Bormenge die man mit ihr nachweisen kann, etwa 2mal so groß ist, wie mit frischer Mischung[1]). Deshalb ist die Verwendung frischer Mischungen für quantitative Zwecke mit gewissen Einschränkungen verbunden. Damit die Veränderung der Mischung auch nach mehreren Tagen nicht bemerkbar werde, wird sie durch 4stündige Erwärmung im 50°-Wasserbad „abgestumpft", was einer etwa 5tägigen Aufbewahrung bei Zimmertemperatur entspricht.

Zur Herstellung der Standardlösungen nimmt man die so behandelte optimale Mischung und $B_2O_3$. Das Bor muß in der zu untersuchenden Substanz in Form einer Verbindung vorhanden sein, aus der das Bor in optimale Mischung übergehen kann.

Man sucht diejenige Lösung der Skala auf, deren Flammeneffekt der zu analysierenden am nächsten steht. Ein vorheriges Abtrennen der Borsäure ist überflüssig. Die Bestimmung wird nicht durch Metalle gestört, die unter gewissen Umständen die Flamme färben (Alkali- und Erdalkalimetalle, Kupfer). Es hat sich nicht ergeben, daß Säuren stören, wie z. B. Halogenwasserstoff-, Salpeter-, Essig-, Oxal- und Weinsäure. Auch stören nicht mehrwertige Alkohole (Glycerin, Mannit) und die Anwesenheit vieler anderen Substanzen, z. B. Vaseline.

### Colorimetrische Skala.

Aus den in der ersten Mitteilung erörterten Gründen[2]), bleibt auch hier die Skala nach dem Gesetz von Weber-Fechner eingeteilt. Die Anzahl der Milligramm-Mol.-$H_3BO_3$ im Liter, die jede Lösung enthält, zeigt die zweite Vertikalreihe der nachstehenden Tabelle.

Die Standardlösungen sind aus $B_2O_3$ und optimaler Mischung bereitet, welche 4 Stunden lang im 50°-Wasserbad erwärmt worden ist. Da $B_2O_3$ sehr schwer zu zerreiben und außerdem hygroskopisch ist, werden zuerst 100 *ccm* der Ausgangslösung bereitet, die mehr als 100 Milligramm-Mol. $H_3BO_3$ im Liter enthalten, und zwar indem man im Wägegläschen Stückchen von solcher Größe abwägt, daß sie ohne weitere Zerkleinerung durch den Hals des Meßkölbchens in ihn eingeführt werden können. Aus der Ausgangslösung wird eine andere bereitet, die genau 100 *mg*-Mol. $H_3BO_3$ im Liter enthält (35. Konzentration). Aus dieser stellt man alle übrigen her, wie die rechte Seite der Tabelle (S. 350) zeigt.

Die Skalalösungen werden je nach Bedarf bereitet. Für jegliche Bestimmung genügen 4—6 Lösungen. Sind mehrere Bestimmungen auszuführen, so bereitet man die 25te und 15te Lösung zu je 100 *ccm*, die 5te zu 50 *ccm*. Alle übrigen werden nach Bedarf in Mengen von nur 10 *ccm* bereitet: in Fläschchen mit eingeschliffenen Stopfen gibt man mit Hilfe von Büretten und nach Anweisung der Tabelle die Lösung der höheren

[1]) Diese Ztschrft. **101**, 345 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **83**, 341 (1931).

Tabelle der colorimetrischen Skala.

| Konzentration | $H_3BO_3$ *mg*-Mol. im Liter | *mg* $B_2O_3$ in 5 *ccm* Lösung | Lösung, deren Konzentration *mg*-Mol. i. Liter | Lösung, deren Volumen *ccm* | gibt 10 *ccm* Lösung der Konzentration |
|---|---|---|---|---|---|
| 35 | 100,0 | 17,410 | | | |
| 34 | 79,5 | 13,84 | 100 | 7,95 | 34 |
| 33 | 63,0 | 10,97 | „ | 6,30 | 33 |
| 32 | 50,0 | 8,71 | „ | 5,00 | 32 |
| 31 | 40,0 | 6,96 | „ | 4,00 | 31 |
| 30 | 31,5 | 5,48 | „ | 3,15 | 30 |
| 29 | 25,0 | 4,35 | „ | 2,50 | 29 |
| 28 | 20,0 | 3,48 | „ | 2,00 | 28 |
| 27 | 16,0 | 2,79 | „ | 1,60 | 27 |
| 26 | 12,5 | 2,18 | „ | 1,25 | 26 |
| 25 | 10,0 | 1,74 | „ | 1,00 | 25 |
| 24 | 7,95 | 1,384 | 10 | 7,95 | 24 |
| 23 | 6,30 | 1,097 | „ | 6,30 | 23 |
| 22 | 5,00 | 0,871 | „ | 5,00 | 22 |
| 21 | 4,00 | 0,696 | „ | 4,00 | 21 |
| 20 | 3,15 | 0,548 | „ | 3,15 | 20 |
| 19 | 2,50 | 0,435 | „ | 2,50 | 19 |
| 18 | 2,00 | 0,348 | „ | 2,00 | 18 |
| 17 | 1,60 | 0,279 | „ | 1,60 | 17 |
| 16 | 1,25 | 0,218 | „ | 1,25 | 16 |
| 15 | 1,00 | 0,174 | „ | 1,00 | 15 |
| 14 | 0,795 | 0,1384 | 1 | 7,95 | 14 |
| 13 | 0,630 | 0,1097 | „ | 6,30 | 13 |
| 12 | 0,500 | 0,0871 | „ | 5,00 | 12 |
| 11 | 0,400 | 0,0696 | „ | 4,00 | 11 |
| 10 | 0,315 | 0,0548 | „ | 3,15 | 10 |
| 9 | 0,250 | 0,0435 | „ | 2,50 | 9 |
| 8 | 0,200 | 0,0348 | „ | 2,00 | 8 |
| 7 | 0,160 | 0,0279 | „ | 1,60 | 7 |
| 6 | 0,125 | 0,0218 | „ | 1,25 | 6 |
| 5 | 0,100 | 0,0174 | „ | 1,00 | 5 |
| 4 | 0,0795 | 0,01384 | 0,1 | 7,95 | 4 |
| 3 | 0,063 | 0,01097 | „ | 6,30 | 3 |
| 2 | 0,050 | 0,00871 | „ | 5,00 | 2 |
| 1 | 0,040 | 0,0070 | „ | 4,00 | 1 |
| 0 | 0,000 | | | | |

Konzentration und die borfreie optimale Mischung zusammen. Die dritte Spalte der Tabelle dient zur Berechnung der Analysen.

**Apparatur und Arbeitsweise.**

Abb. 43 zeigt die zugehörige Apparatur.

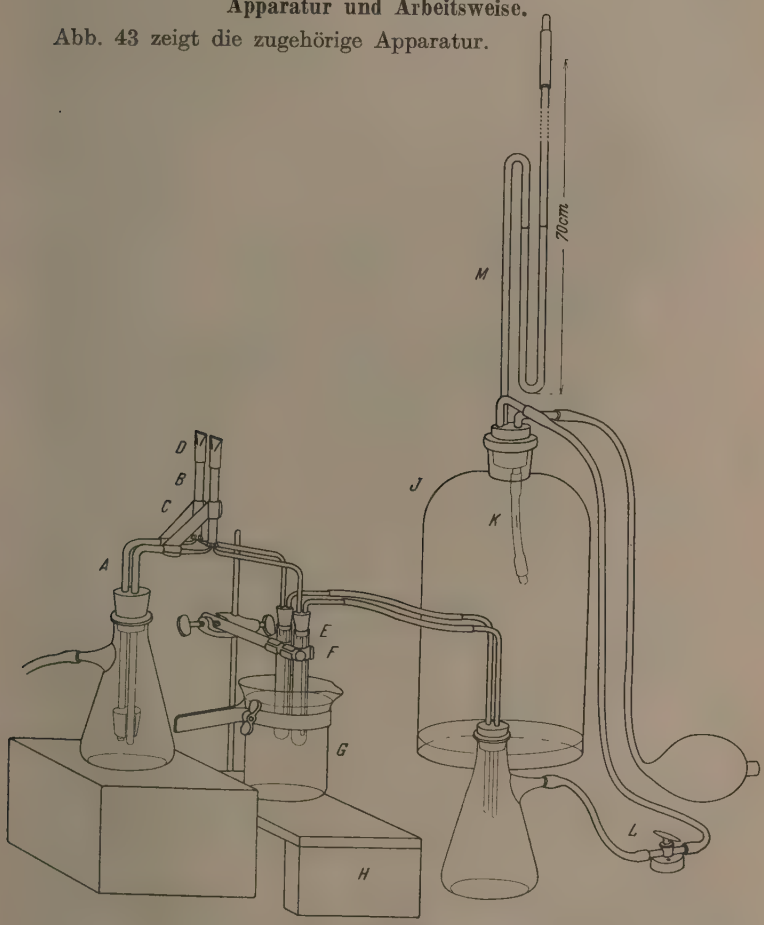



Abb. 43.

Um die Flammeneffekte vergleichen zu können, benutzt man zwei Mikrobrenner meiner Konstruktion[1]). Jeder von ihnen besteht aus zwei Röhren, die von einem Halter rechtwinklig zusammengehalten werden und auf einer kleinen Saugflasche mit Gummistopfen aufgesetzt sind.

[1]) Chem. Ztg. **58**, 682 (1934).

Das Rohr A — aus gewöhnlichem Glas — ist rechtwinklig gebogen. An dem äußeren Ende ist es zu einer capillaren Spitze ausgezogen, die ihrerseits vertikal nach oben gebogen wird. Die Spitzen der beiden A-Röhren müssen gleich weit sein, was durch die Ausflußgeschwindigkeit von Wasser kontrolliert wird — zuletzt einer vollen 100 *ccm*-Bürette in 110,0—120,0 Sekunden. Durch entsprechende Bearbeitung werden sie gleich weit erhalten: sind sie zu eng, so werden sie nachgeschliffen; sind sie zu weit, so läßt man sie in der Flamme etwas zusammenfallen. Ein Korkstück zwischen den beiden A-Röhren (in der Saugflasche) dient dazu, um sie parallel auszurichten, wenn der Stopfen auf der Flasche aufgesetzt ist.

Das Rohr B (Länge 80 *mm*, innerer Durchmesser 5,0 *mm*), ist aus Duranglas hergestellt. Der untere Rand desselben ist kegelförmig ausgeweitet.

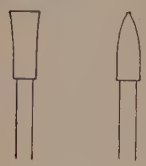


Abb. 44.

Die beiden Röhren A und B werden rechtwinklig zusammengehalten von einem Halter C, der auf A sitzt. Die beiden U-förmigen Teile des Halters bestehen aus elastischem Phosphorbronzeblech.

Auf diese Art konstruierte Brenner geben sehr gut brennende, gleich große Flämmchen, die der Luftbewegung gegenüber beständig sind. Wenn man jedoch von unten in das vertikale Brennrohr Luft leitet — die ja durch die Borapparate durchstreichen muß — so löschen die Flämmchen sogleich aus. Um das Auslöschen zu beseitigen, trägt jeder Brenner einen Flachflammenaufsatz (Abb. 44) der auch einigermaßen den Flammeneffekt konzentriert, wenn man den flachen Teil des Aufsatzes der Länge nach zum Beobachter richtet (Abb. 44 b). Die Aufsätze sind aus Feinsilber, ihre Spaltweite beträgt 0,7 *mm*.

Bevor man den Brenner anzündet, muß man nach dem Öffnen des Gashahnes 1 Minute warten, um die Luft aus der Flasche zu verdrängen. Nach dem Anzünden reguliert man die vertikalen Brennrohre so, daß die Flämmchen gleich sind. Wesentlich ist die Gleichheit der Dimensionen der Brenner.

Jeder Brenner steht in Verbindung mit einem Borapparat E, und zwar durch dessen Gasabführungsrohr. Die Gummistopfen der Röhre E tragen je ein rechtwinklig gebogenes Luftzuführungsrohr und das etwa 15 *cm* lange Gasabführungsrohr, das weniger gebogen ist und eine capillare Spitze hat, die ihrerseits vertikal nach oben gebogen ist. Die capillaren Spitzen aller Borapparate müssen gleich sein (Ausflußgeschwindigkeit einer vollen 25 *ccm*-Bürette in etwa 60,0 Sekunden). Die Probierrohre von E sind von dickerem Glas als gewöhnlich, ihre Ränder sind abgeschliffen und etwas in der Flamme abgerundet.

Die beiden Borapparate sind in einem Halter F befestigt, der aus dickem Glasstab und elastischen Klemmen besteht.

Sind minimalste Bormengen zu bestimmen, so müssen die beiden Probierrohre gleichmäßig erwärmt werden. Zu diesem Zweck dient das Becherglas G mit Wasser, das vor der Flammenbeobachtung außerhalb der Apparatur erwärmt wird. Um das erwärmte Becherglas bequem handhaben zu können, ist am Rande des Gefäßes ein Halter aus Bandeisen angebracht[1]).

Das Glas befindet sich auf einer bequem transportablen Unterlage H. Die Luft, welche notwendig ist, um den Dampf von E in die Flämmchen hineinzubringen, wird mit Hilfe eines Gummigebläses zuerst in die Flasche J gepreßt, wo sie einerseits durch das Gummiventil K, andrerseits durch den Glashahn L zurückgehalten wird. An der Flasche ist ein geschlossenes Manometer M angebracht. Den Flaschenboden bedeckt konz. Schwefelsäure.

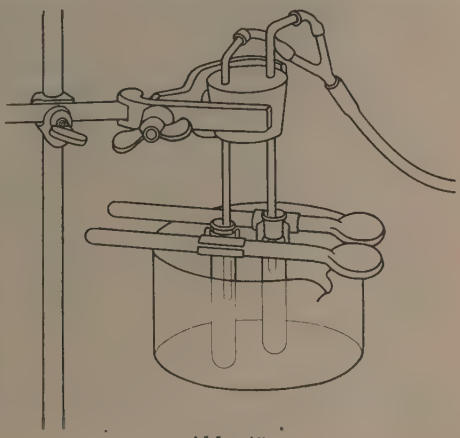


Abb. 45.

Aus der zu untersuchenden Substanz wird das Bor in einem besonderen Auszugsgläschen (Inhalt $\sim 6\,ccm$), das mit einem sehr gut eingeschliffenen Stopfen versehen ist, ausgezogen. In das Gläschen nimmt man die feste Substanz, fügt 5 *ccm* optimaler Mischung hinzu und überläßt $^1/_2$—1 Stunde der Einwirkung, wobei ab und zu geschüttelt wird.

Kleine Mengen von Flüssigkeiten können im Auszugsgläschen verdampft werden, vorher wird jedoch die Flüssigkeit mit 0,5 n-Kalilauge schwach alkalisch gemacht. Die Verdampfungsvorrichtung, und zwar durch einen kleinen Luftstrom[2]), zeigt Abb. 45. Quer über der Krystallisierschale sind zwei Halter aus dickem Glasstab und elastischen Klemmen angebracht, welche zwei Gläschen in aufrechter Stellung halten. Über den Gläschen sind zwei Rohre befestigt, durch welche Luft geleitet wird und die mehr oder weniger tief eingetaucht werden können. Das Wasser in der Schale wird erwärmt.

Für jede Flammenbeobachtung wird in einem Borapparat $^1/_4$—$^1/_3$ der gesamten vorbereiteten Lösung genommen, in dem

[1]) Chem. Ztg. 58, 682 (1934). — [2]) Vergl. W. Böttger, Mikrochemie, Emich-Festschrift, S. 38 (1930).

anderen — ebensoviel (nach Augenmaß) Standardlösung. Die Apparate werden von oben in dem Halter eingeklemmt und zugleich den beiden Brennrohren B so angepaßt, daß die capillaren Spitzen der beiden Borapparate in B hineinreichen, wenn man die Saugflasche ein wenig hebt. Der flache Teil der Brenneraufsätze muß der Länge nach zum Beobachter gerichtet sein (Abb. 44b, S. 352), und im Gesichtsfeld müssen die Flämmchen nebeneinander stehen. Man reguliert die Luftzuführungsrohre so tief in die Flüssigkeit, daß die Luftbläschen gleichzeitig die Flüssigkeit verlassen. Die Erwärmung der Borapparate ist nur von der 8. Skalastufe an erforderlich. Dann stellt man die Borapparate bis zur kleinen Hälfte in vorher erwärmtes 65°-Wasserbad G ein, wartet 1 Minute und führt sogleich die Beobachtung aus.

Die Größe der Flämmchen beträgt 0,5 *cm*, wenn keine Luft durchleitet wird, im anderen Fall dagegen 1—2 *cm*. Der Druck in der Flasche J muß vorher dieser Flammengröße angepaßt werden.

Die Beobachtung fängt man von der Mitte der Skala — der 15. Konzentration — an. War die Konzentration der zu untersuchenden Lösung endlich 9, so könnte der Gang der Untersuchung normal sein: 15, 5, 10 und 9. Die Flammenbeobachtungen dürfen nicht übereilt werden. Sie sind im Halbdunkel gegen einen schwarzen Hintergrund auszuführen und möglichst dann, wenn der Beobachter nicht von der Tagesarbeit ermüdet ist. Die Beobachtungen sind mit kurzen Unterbrechungen auszuführen. Ist der Beobachtungsraum nicht staubfrei, so wartet man, bis der Staub sich setzt.

Um bequem arbeiten zu können, braucht man mehrere Borapparate. Geht man von starken Konzentrationen zu schwachen über, muß man die Stopfen mit Hilfe einer Bürste reinigen. Zum schnelleren Trocknen der Apparatenteile werden sie mit Methylalkohol nachgespült.

### Beleganalysen.

*Zufällige Mischung.*

Für die Analysen wurden in 1000 *ccm*-Meßkolben aufgelöst:

1,4451 *g* chem. rein. Borax, der 1,0000 *g* $B_2O_3$ entspricht,
5 *g* Kupfer II-chlorid,
10 *g* Natriumtartrat.

Um ein objektives Urteil über die Methode zu gewinnen, habe ich Herrn Dr. chem. J. Krustinsons ersucht, mir zur Analyse in sieben 100 *ccm*-Meßkolben verschiedene Mengen der Boratlösung einzumessen, noch verschiedene Tropfenzahl des intensiv gefärbten Kupferammoniakkomplexes hinzuzufügen und mit Wasser zu versetzen. Ich erhielt Boratlösungen unbekannter Konzentration, in welche, wie sich später erwies, eingemessen waren:

1. 23 *ccm*, die 23 *mg* $B_2O_3$ entsprechen
2. 18 „ „ „ 18 „ „ „
3. 8 „ „ „ 8 „ „ „
4. 10 „ „ „ 10 „ „ „
5. 15 „ „ „ 15 „ „ „
6. 45 „ „ „ 45 „ „ „
7. 34 „ „ „ 34 „ „ „

Die erhaltenen Lösungen wurden weiter verdünnt; ein bestimmter kleiner Anteil derselben wurde, wie die nachstehende Tabelle zeigt, in das Auszugsgläschen einpipettiert, vorausgesetzt, daß nur dieser Anteil zur Analyse gegeben ist. Die genommene Lösung (1,00—1,50 *ccm*) wurde zuerst mit 2—3 Tropfen 0,5 n-Kalilauge schwach alkalisiert und danach verdampft. Zu dem trockenen Rückstand wurden 5,0 *ccm* optimaler Mischung zugegeben; nach ½—1 Stunde wurde der Borgehalt durch 3 bis 4 Proben bestimmt. Die Resultate der Analysen gibt nachstehende Tabelle. Die Differenzen lassen die Tendenz erkennen, weniger zu finden. Es wäre zweckmäßig, zu den praktisch erhaltenen Resultaten eine Korrektur von 5% zu addieren.

| | Genommener Anteil | Beobachteter Flammeneffekt | Gefunden *mg* $B_2O_3$ einzeln | Gefunden *mg* $B_2O_3$ im Mittel | Gegeben *mg* $B_2O_3$ | Differenz *mg* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,001 | 6 | 0,0218 | — | — | — |
| | | 5 | 0,0174 | 0,020 | 0,023 | — 0,003 |
| 2 | 0,01 | 15 | 0,174 | — | — | — |
| | | 14 | 0,138 | 0,16 | 0,18 | — 0,02 |
| 3 | 0,0015 | 3 | 0,011 | 0,011 | 0,012 | — 0,001 |
| 4 | 0,001 | 1 | 0,0070 | — | — | — |
| | | 2 | 0,0087 | 0,008 | 0,01 | — 0,002 |
| 5 | 0,001 | 3 | 0,0110 | — | — | — |
| | | 4 | 0,0138 | 0,012 | 0,015 | — 0,003 |
| 6 | 0,01 | 19 | 0,435 | — | — | — |
| | | 20 | 0,548 | 0,49 | 0,45 | + 0,04 |
| 7 | 0,001 | 8 | 0,0348 | 0,035 | 0,034 | + 0,001 |

*Meerwasser.*

Durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Dr. E. Sarinsch habe ich zur Borbestimmung Meerwasser erhalten, das in dem Rigaschen Meerbusen und im Baltischen Meer (bei Gotland) aus verschiedenen Tiefen entnommen war. Zu jeder Analyse wurden in das Auszugsgläschen 5,0 *ccm*

Meerwasser einpipettiert. Nach dem Alkalisieren mit 2—3 Tropfen 0,5 n-Kalilauge wurde das Wasser mit Hilfe des Luftstroms verdampft. Zu dem trockenen Rückstand wurden 5,0 *ccm* optimaler Mischung zugegeben; nach ½—1 Stunde wurde der Borgehalt bestimmt. Nach der Borbestimmung wurde mir der Chlorgehalt der Wasserproben mitgeteilt, der mit sehr großer Genauigkeit bestimmt worden war.

Da im Meerwasser, nach neueren Forschungen, das Verhältnis

$$B : Cl = 0{,}00024$$

beträgt[1]), so gibt diejenige Größe des Faktors, welche man erhält, wenn man für B die von mir gefundene Zahl zugrunde legt, ein objektives Urteil über die ausgeführte Analyse. Die entsprechenden Zahlen gibt die nachstehende Tabelle.

| | Tiefe *m* | 5 *ccm* Wasser Effekt | Im Liter *mg* $B_2O_3$ | Im Liter *mg* B | Im Liter *g* Cl | B : Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Rigascher Meerbusen | 0 | 3 | 0,01097 | 2,194 | 0,682 | 2,7918 | 0,000244 |
| | 40 | 4 | 0,01384 | 2,768 | 0,860 | 3,1802 | 0,000270 |
| Baltisches Meer | 0 | 4 | 0,01384 | 2,768 | 0,860 | 3,6308 | 0,000237 |
| | 140 | 5—6 | 0,0196 | 3,92 | 1,218 | 5,9455 | 0,000205 |
| | 200 | 6 | 0,0218 | 4,36 | 1,355 | 6,1805 | 0,000224 |

## Zusammenfassung.

1. Kleine Bormengen — von 0,0022 *mg* B oder 0,007 *mg* $B_2O_3$ an — kann man schnell durch die Flammenfärbung, mit einer Differenz, die normal weniger als 15% betragen kann, bestimmen.

2. Die Methode gründet sich auf die bemerkenswert leichte Flüchtigkeit des Borsäuremethylesters, wie auch die große Empfindlichkeit der Flammenreaktion. Werden die Esterdämpfe von der zu untersuchenden Lösung in die nichtleuchtende Gasflamme eingeführt, so färbt diese sich grün und die Intensität der Färbung hängt von dem Borgehalt der Lösung ab.

3. Die Bormengen werden mit Hilfe einer einfachen Apparatur und einer Skala von Standardlösungen bestimmt, die nach dem Gesetz von Weber-Fechner eingeteilt ist.

4. Ein vorheriges Abtrennen der Borsäure ist überflüssig. Metalle, die unter gewissen Umständen die Flamme färben (Alkali- und Erdalkalimetalle, Kupfer), stören die Bestimmung nicht. Es hat sich nicht ergeben, daß Säuren, z. B. Halogenwasserstoff-, Salpeter-, Essig-, Oxal- und Weinsäure stören. Auch stören nicht mehrwertige Alkohole und Anwesenheit vieler anderen Substanzen, z. B. Vaseline.

[1]) K. Buch, Journal du Conseil permanent international pour l'exploration de la mer 8, 309 (1933).

# Die Bestimmung von Kobalt in Form einer neuen Komplexverbindung.

Von

**Alfred Taurinš.**

Aus dem synthetischen Laboratorium der Universität Lettlands in Riga.

[Eingegangen am 8. März 1935.]

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich gezeigt, daß die Komplexverbindungen, die aus Ammoniakaten des Kupfers, Cadmiums und Nickels einerseits und Kalium-mercuri-jodid andererseits entstehen, zur Bestimmung der drei genannten Metalle benutzt werden können.

Im Hinblick auf die Ähnlichkeit des Kobalts mit Nickel und in Anbetracht dessen, daß diese beiden Elemente immer zusammen vorkommen, habe ich ein entsprechendes Verfahren zur Bestimmung von Kobalt ausgearbeitet.

Eine ammoniakalische Lösung des zweiwertigen Kobaltsalzes, die das Ion $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ enthält, gibt mit einer Lösung von Kalium-mercurijodid eine Komplexverbindung der Zusammensetzung

$$[Co(NH_3)_6]\,[HgJ_3]_2,$$

wie folgende Analyse zeigt. (Die Komplexverbindung wird in einen Porzellanfiltertiegel abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.)

1,2160 *g* Substanz: 0,4304 *g* HgS; 0,5622 *g* Co-Nitroso-naphtholat[2]).

Gef.: Hg 30,52%; Co 4,46%.

Ber.: 30,30%; 4,45% für $[Co(NH_3)_6]\,[HgJ_3]_2$ ($M = 1323{,}87$).

Diese Komplexverbindung ist ein krystallinischer, fleischfarbener Stoff, der sich in einer 1%igen Lösung von $K_2HgJ_4$ und 2—3 n-Ammoniak nicht löst. In reinem Wasser zersetzt er sich sofort, und zwar unter Abscheidung von rotem Quecksilberjodid. Seine Unlöslichkeit, gute Krystallisierbarkeit und leichte Filtrierbarkeit sind Eigenschaften, die ihn zur schnellen quantitativen Bestimmung des Kobalts empfehlen. Das Verfahren gleicht dem, das beim Kupfer, Cadmium und Nickel angegeben worden ist. Da aber der Luftsauerstoff das Ion $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ in ammoniakalischer Lösung leicht zu $[Co(NH_3)_5X]^{\cdot\cdot}$ oxydiert, so muß die Fällung in Kohlensäureatmosphäre ausgeführt werden. Ein Erlenmeyerkolben von 250—300 *ccm* Inhalt trägt einen 3fach durchbohrten Korkstopfen. Durch die eine Bohrung geht ein Tropftrichter von 100 *ccm*, durch die zweite ein Röhrchen zum Einleiten und durch die dritte eins zum Ableiten der Kohlensäure; das Ende des Ableitungsrohres ist nach unten gebogen und steht in einem Becherglas mit Wasser.

[1]) Diese Ztschrft. **97**, 27 (1933). [2]) C. Mayr und F. Feigl, diese Ztschrft. **90**, 15 (1932).

Fällungsvorschrift: Man bringt in den Erlenmeyerkolben die möglichst konzentrierte, auf Kobalt zu untersuchende Lösung und läßt durch ihn 15—20 Minuten lang Kohlensäure strömen. Dann entfernt man das Becherglas (um das Einsaugen von Wasser in den Erlenmeyerkolben zu vermeiden) und gießt durch den Tropftrichter die nötige Menge von konz. Ammoniak auf einmal in den Erlenmeyerkolben. Man nimmt zweckmäßig auf 5—25 *mg* Co-Metall 10—25 *ccm* konz. Ammoniak. Darauf versetzt man die Lösung mit der nötigen Menge Wasser (40 bis 150 *ccm*). Man fügt jetzt zu der klaren hellgelben Lösung durch den Tropftrichter tropfenweise das Reagens hinzu. Für die Fällung von 10 *mg* Kobalt sind 2,7 *ccm* 10%ige $K_2HgJ_4$-Lösung (berechnet) erforderlich; jedoch ist ein Überschuß notwendig, damit am Ende der Fällung die Lösung 1% $K_2HgJ_4$ enthält. Nach dem Zusatz von einigen *ccm* des Reagenses beginnt die Bildung des Niederschlages in Form krystallinischer, glänzender Blättchen. Wenn die nötige Menge von Reagens hinzugefügt ist, wird der Kohlensäurestrom unterbrochen. Nach 10 Minuten filtriert man an einer Wasserstrahlpumpe den Niederschlag durch einen Porzellanfiltertiegel ab, spült die an den Kolbenwänden haftenden Reste mit Hilfe der abgesaugten Mutterlauge in den Tiegel hinein, wäscht erstens 4—5mal mit einigen *ccm* käuflichen absoluten Alkohols, der mit der Komplexverbindung gesättigt ist, aus, dann zweitens 2—3mal mit Äther, läßt 10 Minuten lang im Vakuumexsiccator trocknen, wägt und berechnet die Kobaltmenge, indem man das Gewicht des Niederschlages mit dem Faktor 0,04451 multipliziert.

Man gebraucht eine Reagenslösung derselben Zusammensetzung wie bei der Fällung des Nickels[1]).

Da es im Handel keine nickelfreien Kobaltsalze gibt, so wurde aus Schering-Kahlbaumschen „Kobaltnitrat, reinst, nickelfrei für ana-

| Gewogen $[Co(NH_3)_6][HgJ_3]_2$ *g* | Gefunden Co *mg* | Angewendet Co *mg* | Differenz Co *mg* |
|---|---|---|---|
| 0,1156 | 5,15 | 5,20 | —0,05 |
| 0,1742 | 7,76 | 7,80 | —0,04 |
| 0,2336 | 10,40 | 10,40 | 0,00 |
| 0,2324 | 10,35 | 10,40 | —0,05 |
| 0,2920 | 13,00 | 13,00 | 0,00 |
| 0,3506 | 15,61 | 15,60 | —0,01 |
| 0,4702 | 20,93 | 20,80 | +0,13 |
| 0,5902 | 26,27 | 26,00 | +0,27 |
| 0,7040 | 31,34 | 31,20 | +0,14 |

[1]) Man löst in 100 *ccm* Wasser 3,5 *g* $HgCl_2$, fügt 12,6 *g* KJ hinzu und filtriert die durchsichtige, gelbliche Lösung von etwaigen Verunreinigungen ab.

lytische Zwecke" durch Fällung des Nickels mit Dimethylglyoxim nach dem Verfahren von F. Feigl und H. J. Kapulitzas[1]) vollständig nickelfreies Kobaltchlorid dargestellt. Dieses Kobaltchlorid wurde für die zu Beleganalysen bestimmte Lösung benutzt. Der Kobaltgehalt der Lösung wurde nach dem Verfahren von C. Mayr und F. Feigl[2]) bestimmt; aus fünf Bestimmungen ergab sich, daß 1 *ccm* der Lösung im Mittel 5,20 *mg* enthielt. Die für die Analyse nötige Menge der Lösung wurde einer Mikrobürette entnommen.

**Analyse von Mischungen von Kobalt- und Nickelsalzen.**

Um in einer Mischung Kobalt und Nickel zu bestimmen, sind zwei Analysen auszuführen. In der einen Probe werden beide Metalle als Komplexverbindungen in einer Kohlensäureatmosphäre gemeinsam gefällt. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit absolutem Alkohol, der mit der Mischung von Kobalt- und Nickelkomplexverbindungen gesättigt ist, gewaschen, dann getrocknet und gewogen. In der anderen Probe wird Nickel nach dem in der vorigen Arbeit beschriebenen Verfahren bestimmt. Durch Subtrahieren des Gewichtes der Nickelverbindung von dem gemeinsamen Gewicht der Kobalt- und Nickelverbindung, erhält man das Gewicht der Kobaltverbindung, woraus man dann die Kobaltmenge berechnen kann. Daß eine solche gemeinsame Fällung möglich ist, zeigen folgende Beleganalysen:

| Angewendet Ni *mg* | Angewendet Co *mg* | Gewogen Ni- + Co-Komplexverb. *g* | Berechnet Ni- + Co-Komplexverb. *g* | Differenz *g* |
|---|---|---|---|---|
| 9,58 | 14,80 | 0,5480 | 0,5486 | — 0,0006 |
| 12,77 | 9,88 | 0,5106 | 0,5100 | + 0,0006 |

# Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

## I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

**H. Brückner.**

**Apparate.** Ein Wasserbad[3]) für mikroanalytische Zwecke hat W. Reich-Rohrwig[4]) beschrieben. Die gewöhnlichen Abdampfvorrichtungen können in der Mikroanalyse im allgemeinen keine Verwendung finden, zur Vermeidung ihrer Nachteile wird daher ein Gerät folgender Art vorgeschlagen.

[1]) Diese Ztschrft, **82**, 417 (1930). — [2]) a. a. O. — [3]) D. R. G. M. Hersteller Fa. P. Haack, Wien IX, Garelligasse 4. — [4]) Mikrochemie **12**, 189 (1933).

Man erhitzt auf einer elektrischen Heizplatte einen niedrigen Kolben aus Jenaer Glas, der mit destilliertem Wasser gefüllt wird. In den Kolbenhals wird mittels eines Schliffes ein weites Ansatzrohr eingepaßt, das in zwei oder mehrere Tuben ausläuft. Die obere Öffnung dieser Tuben hat einen Durchmesser von 29—30 *mm* und dient zur Aufnahme der Abdampftiegel und Schälchen. Er paßt auch für den Glaseinsatz von Zentrifugierröhrchen nach F. Emich. Für größere oder kleinere Gefäße werden zunächst entsprechende kurze Paßstücke aufgesetzt. Beim Leerstehen einer Aufsatzöffnung bedeckt man diese mit einem Uhrglas. Oberhalb der Öffnung eines jeden Dampfarmes befindet sich ein an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossener gläserner Schutztrichter, der horizontal und vertikal verstellbar ist. Der überschüssige, zur Heizung der Mikrogefäße nicht benötigte Wasserdampf wird in einem Kühler, der seitlich von dem Ansatzrohr abzweigt, kondensiert.

Die Herstellung des Gerätes aus Glas gewährleistet auch bei Dauerbetrieb die größte Reinlichkeit; infolge der elektrischen Heizung wird ferner eine Verunreinigung der eindampfenden Flüssigkeit durch Verbrennungsgase und Staubteilchen vermieden. Das Absaugen der Dämpfe mittels einer Wasserstrahlpumpe ermöglicht ferner eine Aufstellung des Gerätes in einem Raum, in dem sich auch die Mikrowaage befindet.

Für die Hydrolyse von Proteinen hat A. R. Patton[1]) eine Mikroheizplatte beschrieben, die auf folgendem Prinzip beruht. Die Platte besteht aus einem Stück Asbestpappe, auf der sechs flache Heizspiralen aus Chromnickeldraht angeordnet sind; in diese werden die Röhrchen von 15 *cm* Länge und 2 *cm* Durchmesser eingesetzt.

Bei dem üblichen Riesenfeldschen Strömungsmesser haben C. Padovani und G. Monti[2]) die Capillare durch eine poröse Platte, d. h. durch eine Vielzahl von Capillaren ersetzt. H. Brückner.

**Trocknung und Wasserbestimmung.** Zwei verschiedene Konstruktionen von Vakuummikro-Trocknern hat E. W. Blank[3]) kürzlich beschrieben. Bei dem ersteren Gerät ist der untere geschlossene Teil des Trockenrohres in einem stumpfen Winkel nach abwärts gebogen; er wird mit Calciumchlorid oder einem anderen Trockenmittel gefüllt. Der mittlere Teil des Gerätes, in den die Schälchen mit der Substanz eingesetzt werden, liegt in einem mit einem Thermometer versehenen und mit einem Mikrobrenner erhitzten Aluminiumblock. Bei dem zweiten Gerät können in ein unten geschlossenes Rohr übereinander drei Tiegel mit der zu trocknenden Substanz eingehängt werden, während auf den Rohrboden das Trockenmittel eingefüllt wird. Das gesamte Rohr wird in einen Kolben eingesetzt, der mit einer Flüssigkeit geeigneter Siedetemperatur gefüllt ist, wobei deren Dämpfe durch einen Rückflußkühler kondensiert werden.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 201 (1934). — [2]) Giorn. di Chim. ind. ed appl. **15**, 331 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2708 (1933). — [3]) Journ. chem. Education **10**, 189 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3218 (1933).

Bei einer Nachprüfung der elektrischen Meßmethoden zur Bestimmung des Wassergehaltes von Weizen haben H. E. Hartig und B. Sullivan[1]) festgestellt, daß diese mit erheblichen Fehlerquellen behaftet sind. Die bei Kapazitäts- und Widerstandsmessungen erhaltenen Werte hängen nicht nur vom Wassergehalt der Weizenprobe ab, sondern ferner auch davon, ob dieser sich gleichmäßig in den Körnern verteilt hat, d. h. daß Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Ferner ergaben verschiedene Weizensorten mit gleichem Wassergehalt unterschiedliche Meßwerte. Die Anwendbarkeit dieser Methode wird von den Verfassern daher abgelehnt.

Ein einfaches Instrument[2]) zur Schnellbestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes hygroskopischer Materialien, wie von Hölzern, Karton, Zigaretten usw. hat kürzlich A. Pfeiffer[3]) beschrieben. Diese Schnellmethode beruht auf folgendem Prinzip: Der Wasseraustausch zwischen einem hygroskopischen Körper und der umgebenden Luft erfolgt um so schneller, je begrenzter das Luftvolumen ist. Wenn die mit diesem Körper in Verbindung stehende Luftmenge genügend klein gemacht wird, kann dabei sogar erreicht werden, daß dieser hygroskopische Körper bei seinem Wasseraustausch seinen Anfangszustand nur unmerklich verändert. Das hierfür verwendete Meßgerät besteht aus einem kleinen Kasten, in den die zu untersuchende Materialprobe eingelegt wird. In seinen Deckel ist ein Haarhygrometer eingebaut, wobei der Haarstrang im Innenraum des Behälters (etwa 100 *ccm* Inhalt) frei angeordnet ist. Nach kurzer Versuchsdauer stellt sich zwischen dem hygroskopischen Körper und der Luftfeuchtigkeit Gleichgewicht ein, worauf durch Ablesen des relativen Feuchtigkeitsgehaltes am Hygrometer und Gewichtsbestimmung des Probestückes die Hygroskopizität bei bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt der Luft ermittelt wird. Der Dampfdruck wird demnach nicht absolut, sondern nur im Verhältnis zu dem Dampfdruck über reinem Wasser ermittelt, so daß das Ergebnis im wesentlichen von der Temperatur abhängig ist.

Das Anwendungsgebiet der vorstehend beschriebenen Methode ist überall da gegeben, wo ein bestimmter physikalischer Zustand des Materials, wie z. B. Lufttrockenheit, erstrebt wird. Die Aufstellung einer Beziehung zwischen der hygroskopischen Anzeige und dem gewichtsmäßig ausgedrückten Wassergehalt zu dessen Ermittlung gelingt dann, wenn das Material homogen oder von genügend konstanter Zusammensetzung ist. Günstige Erfahrungen mit dieser Methode wurden vor allem bei Hölzern, Karton und Tabak gemacht.

Nach einem Hinweis von K. Schultze[4]) läßt sich Agar-Agar infolge seiner Hydrophilie zur Messung der Luftfeuchtigkeit verwenden. Zu diesem Zweck spannt man es in Bandform in einen Hydrographen ein, worauf vor allem bei mittlerer und hoher Luft-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 107 (1933). — [2]) Hersteller: Firma R. Fuess, Berlin-Steglitz. — [3]) Chem. Fabrik **6**, 406 (1933). — [4]) Arch. f. Hyg. u. Bakteriol. **111**, 57 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3459 (1933).

feuchtigkeit stärkere Ausschläge als bei Verwendung von Kunstseide oder Menschenhaar erhalten werden.

Für die Wasserbestimmung in krystallwasserhaltigen Salzen haben W. M. Thornton jun., R. Roseman und M. Neishloss[1]) folgende Ausführungsform vorgeschlagen. Das Gerät zum Trocknen des Salzes besteht zunächst aus einem Nickeltiegel von 7,5 *cm* Höhe, 8,5 *cm* oberem Durchmesser und 325 *ccm* Fassungsvermögen. In diesen wird ein Dreieck aus Chromnickeldraht hineingestellt, in den wiederum ein kleiner Porzellantiegel eingesetzt wird, der das zu trocknende Salz enthält. Der Nickeltiegel wird mit einem Deckel abgedeckt, in dessen Mitte eine Bohrung das Einsetzen eines Thermometers in den Porzellantiegel gestattet.

Zur Einwage gelangt 1 *g* des krystallwasserhaltigen Salzes; der äußere Nickeltiegel wird daraufhin mittels eines Bunsenbrenners auf die gewünschte Temperatur gebracht und diese normalerweise 1 Stunde lang belassen. Daraufhin läßt man den Porzellantiegel in einem Exsiccator abkühlen, stellt den Gewichtsverlust fest und wiederholt dieses Verfahren mit 30 Minuten langen Erhitzungszeiten, bis der Gewichtsverlust konstant bleibt. Für Wasser enthaltendes Kupfersulfat ist eine Glühtemperatur von 250°, für Mangansulfat eine solche von 450—500° C erforderlich.

Die Wirksamkeit verschiedener Trockenmittel haben E. Moles und C. Roquero[2]) verglichen. Die Trocknungswirkung von Phosphorpentoxyd wird auch von aktiviertem Silicagel erreicht, bis dieses je Mol $SiO_2$ 0,5 Mol Wasser aufgenommen hat, dann geht die Trockenwirkung sehr rasch zurück. Wasserfreies Magnesiumperchlorat absorbiert ebenfalls Wasserdampf vollständig bis zur Bildung des Tetrahydrates; das gleiche gilt für Bariumoxyd, bei dem Bariumoxydmonohydrat entsteht. Bei 250° unter einem Druck von 0,1 *mm* Hg entwässertes Boroxyd zeigt gegenüber den eben genannten Stoffen dagegen eine wesentlich geringere Trocknungswirkung.

Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Phosphorpentoxyd als Trockenmittel für Chlorwasserstoffgas hat F. Fairbrother[3]) durchgeführt. Vollkommen trockener Chlorwasserstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf reinstes Phosphorpentoxyd nicht ein. Wenn das letztere dagegen Spuren von Wasser oder von Metaphosphorsäure enthält, bildet sich gemäß der umkehrbaren Reaktionsgleichung

$$3\,HCl + HPO_3 \rightleftarrows POCl_3 + 2\,H_2O$$

in zunehmendem Maß unter Absorption von Chlorwasserstoff Phosphoroxychlorid. Phosphorpentoxyd stellt daher kein geeignetes Trockenmittel für Chlorwasserstoff dar.

Die Trockengeschwindigkeit im Exsiccator über konz.

[1]) Journ. chem. Education **9**, 1645 (1932). — [2]) An. Soc. Espaň. Fis. Quim. **31**, 11 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3606 (1933). — [3]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1933, S. 1539.

Schwefelsäure und anderen Trockenmitteln hat K. A. Borgen[1]) untersucht. Die Verdampfungsgeschwindigkeit M von Wasser (in *mg*) über Schwefelsäure läßt sich durch die empirische Gleichung

$$M = \frac{k_{v,760} \cdot O_v \cdot k_{s,760} \cdot O_s}{k_{v,760} \cdot O_v + k_{s,760} \cdot O_s} \cdot \frac{760}{b} \cdot e \cdot T$$

wiedergeben. Darin bedeuten $k_{v,760}$ und $k_{s,760}$ zwei für Wasser und Schwefelsäure charakteristische Konstanten, $O_v$ und $O_s$ die Oberflächen von Wasser und Schwefelsäure in *qcm*, b den Gesamtdampfdruck von Luft + Wasserdampf im Exsiccator, e die Wasserdampfspannung und T die Versuchszeit in Stunden. $k_{v,760}$ wurde zu 0,45 und $k_{s,760}$ zu 0,13 bestimmt, wenn die Luft im Exsiccator nicht bewegt wurde. Die oben genannte Gleichung kann somit wie folgt umgeformt werden:

$$M = \frac{O_v \cdot O_s}{7{,}7 \cdot O_v + 2{,}2 \cdot O_s} \cdot \frac{760}{b} \cdot e \cdot T.$$

Ferner besitzt sie wahrscheinlich auch bei anderen Trockenmitteln Gültigkeit. H. Brückner.

**Optische Methoden.** Über die Praxis der Teilstrahlungspyrometrie hat G. Naeser[2]) eingehend berichtet.

Die mittels der gebräuchlichen optischen Pyrometer angegebenen Temperaturen sind, wenn der Schwärzungsgrad der Strahler nicht bekannt ist, unsicher. Dieser Fehler ist bei freistrahlenden blanken Metallstücken besonders groß. Eine Zusammenstellung aller Fehlermöglichkeiten führte dabei zu der Erkenntnis, daß der größte Fehler durch die zufälligen und nicht erkennbaren Strahlungseigenschaften in das Meßergebnis eingeht. Bei Benutzung von Helligkeitspyrometern kann die Genauigkeit durch Beobachtung der Meßvorschriften, die durch Übereinkunft für die einzelnen Meßstellen festgelegt werden müssen, zwar noch erhöht werden, dennoch befriedigen sie nicht ganz. An Hand der Strahlungsgesetze und der bekannten Strahlungseigenschaften blanker Metalle ergeben sich vielmehr grundsätzliche Vorzüge der Farbpyrometrie vor der Intensitätspyrometrie. Es werden daher die wesentlichsten Grundlagen für ein neues optisches Pyrometer beschrieben, das die gleichzeitige Ermittlung der Farbtemperatur und der Schwärzetemperatur als die Summe zweier Farben gestattet und durch eine Einzelmessung die Feststellung erlaubt, ob eine schwarze Strahlung vorliegt oder nicht. Ferner wird bei nicht schwarzer Strahlung die Schätzung des Schwärzungsgrades mit hinreichender Genauigkeit möglich. Die gegenseitige Beeinflussung der Lichtschwächungs- und Farbänderungsvorrichtung dieses Pyrometers wird dazu verwendet, die Farbtemperatur auch bei blanken Metallen so nahe an die wahre Temperatur heranzubringen, daß die abgelesene Farbtemperatur auch bei diesen als die wahre Temperatur angesehen werden kann.

Man vergleicht das Licht des Strahlers mit dem einer Vergleichslampe und kann dieses durch Einschalten eines Keilfilters in der Farbe und durch Einfügen eines Rauchglaskeils in der Helligkeit verändern.

[1]) Dansk Tidsskr. Farmaci 7, 61 (1933). — [2]) Stahl u. Eisen 54, 1158 (1934).

Im einzelnen arbeitet das Gerät (Abb. 46) wie folgt:

Das Licht einer Vergleichslampe L, deren Stromstärke mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes und eines Strommessers auf einen bestimmten Wert eingestellt wird, fällt durch ein bichromatisches Filter, das nur die beiden Farben $\lambda_1$ und $\lambda_2$ hindurch läßt, auf einen Rhomboeder R und wird dadurch in den Brennpunkt einer Fernrohrlupe gebracht. Die zu messende Strahlung gelangt durch eine Objektivlinse und zwei Keilfilter über die Lupe in das Auge des Beobachters. Das eine der beiden Keilfilter F dient zum Abgleichen der Farbe und läßt ebenfalls nur die Farbtöne $\lambda_1$ und $\lambda_2$ durch. An der Verschiebung dieses Keils kann man somit die Farbtemperatur ablesen. Die letztere weicht aber noch von der wahren Temperatur ab, und zwar in um so stärkerem Maße, je blanker die gemessene Metalloberfläche ist. Die Helligkeit ist wiederum durch das Emmissionsvermögen bedingt. Der Rauchglaskeil G ermöglicht jedoch die Einstellung auf gleiche Helligkeit. Der Beobachter erblickt somit in der rechts in der Abbildung gezeichneten Anordnung den Strahler

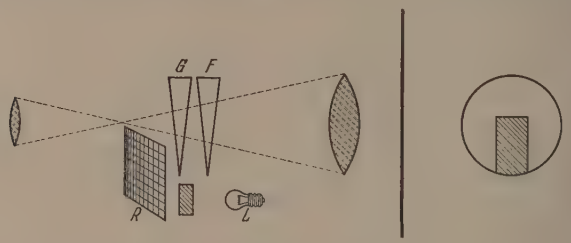



Abb. 46.

in dem großen Gesichtsfeld, das nur durch die Vergleichsfarbe unterbrochen ist.

Bei der Ausführung der Messung werden die beiden Keilfilter so weit verstellt, daß der Strahler und das Vergleichsgesichtsfeld in Farbe und Helligkeit gleich sind und die Trennungslinie damit verschwindet. Die Farbtemperatur wird daraufhin an der am Farbkeil angebrachten Maßeinteilung abgelesen. Die Verschiebung der beiden Keile zueinander, durch die man eine nicht schwarze Strahlung sofort erkennt, wird dazu benutzt, um die Farbtemperatur der wahren Temperatur so weit zu nähern, daß praktisch auch für ganz blanke Metalle die Farbtemperatur als wahre Temperatur angenommen werden kann. H. Brückner.

**Einen ausgezeichneten zusammenfassenden Überblick über die verschiedensten polarographischen Meßmethoden unter Verwendung von Ultraviolettlicht** haben kürzlich A. Cotton, R. Descamps, J. Duclaux, P. Jeantet, E. Darmois, M. Pauthenier und G. Bruhat[1]) gegeben. Bei der Reichhaltigkeit des besprochenen Materials muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

[1]) Edition de la Revue d'Optique Théorique et Instrumentale, Paris (1934).

Die von J. Grant und J. H. W. Booth[1]) entwickelte Methode der Verwendung von Ultraviolettlicht für die Bestimmung von Spuren von Sulfiten haben J. Grant und H. Procter-Smith[2]) auch auf den Nachweis von Sulfiden ausgedehnt. An Stelle von festem Alkaloid werden 0,5 *ccm* einer gesättigten wäßrigen Chininlösung verwendet; diese Menge genügt für die Bildung des sauren Sulfates, das eine stärkere Fluorescenz aufweist als das neutrale Sulfat. Die höchste Empfindlichkeit der Methode wird bei einer Sulfidkonzentration von 0,1 *mg* Schwefel erzielt. Zwecks Bestimmung der unteren erkennbaren Grenzkonzentration wurde 0,01 n-Schwefelsäure tropfenweise zu 15 *ccm* Chininlösung zugegeben und die Lösung unter Bestrahlung mit filtriertem Ultraviolettlicht beobachtet; die erste schwachblaue Fluorescenz war bei einem Konzentrationsverhältnis $1:0{,}5 \cdot 10^8$ erkennbar. Abgesehen von Methoden unter Verwendung von Röntgenstrahlen stellt diese Reaktion somit eine der empfindlichsten aller bekannten Verfahren dar.

Die Anwendung der Ultraviolettcolorimetrie für die Bestimmung der Stärke von organischen Säuren und Basen haben L. P. Hammett, A. Dingwall und L. Flexser[3]) vorgeschlagen.

Zu diesem Zweck werden die Ultraviolettabsorptionsspektren des zu untersuchenden Stoffes nacheinander unter folgenden Bedingungen bestimmt: 1. in saurer Lösung, in der die Ionisierung der Säure vernachlässigt werden kann, 2. in alkalischer Lösung, in der die Säure praktisch vollkommen ionisiert ist, und 3. in einer gepufferten Lösung von bekannter Acidität bei der eine Ionisierung etwa zur Hälfte erfolgt. In jedem Fall ist die Ionisierung von einer wesentlichen Änderung des Absorptionsspektrums begleitet, so daß sich aus der letzteren der Ionisierungsgrad errechnen läßt. Für Basen gilt sinngemäß die umgekehrte Reihenfolge.

Im einzelnen wurden nach dieser Methode folgende Aciditäten ermittelt, die mit den im Landolt-Börnstein angegebenen Werten gute Übereinstimmung zeigten:

| | pK ermittelt | pK (L.-B.) |
|---|---|---|
| Benzoesäure . . | $4{,}16 \pm 0{,}11$ | 4,18 |
| Dinitrophenol . . | $4{,}09 \pm 0{,}04$ | 4,10 |
| Anilin-Ion . . . | $4{,}62 \pm 0{,}05$ | 4,62 |

Im Rahmen fluorescenzanalytischer Untersuchungen von Mineralien hat H. Haberlandt[4]) festgestellt, daß verschiedene gelbe Topase bereits im Naturzustand gelbe Fluorescenz aufweisen, während farblose Topase diese erst nach einer Bestrahlung mit Radium erkennen lassen, wobei sie sich gleichzeitig gelb färben. Scheelite und Zirkone fluorescieren gelblichbraun; nach dem Glühen beobachtete Haberlandt ein Fluorescenzspektrum der seltenen Erden, ferner eigentümliche Linien, deren Ursache nicht aufgeklärt werden konnte. Einzelne Skapolithe, die gelb fluorescieren, wiesen das Fluorescenzspektrum von

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **95**, 170 (1933). — [2]) Analyst **59**, 749 (1934). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 2010 (1934). — [4]) S.-B. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa **143**, 11 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1496 (1934).

Uranverbindungen auf; daraus wird geschlossen, daß sie mit Uran aktiviert worden sind. H. Brückner.

**Grenzflächenspannung.** Über ein neuartiges Gerät zur Bestimmung der Oberflächen- und Grenzflächenspannung hat kürzlich J. C. Speakman[1]) berichtet. Das Prinzip der Meßmethode beruht darauf, daß man den Druckunterschied mißt, der erforderlich ist, um die Flüssigkeitshöhe in zwei Capillaren von verschiedenem Durchmesser gleich hoch zu halten.

Der Bau des Gerätes ist aus der Abb. 47 zu erkennen. Den wichtigsten Bestandteil desselben bildet das Rohrsystem T, das sich in einem Thermostaten befindet, wobei die Capillaren F und W bei 22 *cm* Länge einen Durchmesser von $r_2 = 0{,}02$ und $r_1 = 0{,}06$ *cm* aufweisen. In dieses Capillarsystem werden bei $L_1$ 5 *ccm* der zu untersuchenden Flüssigkeit eingefüllt. Mittels eines Wasseraspirators kann

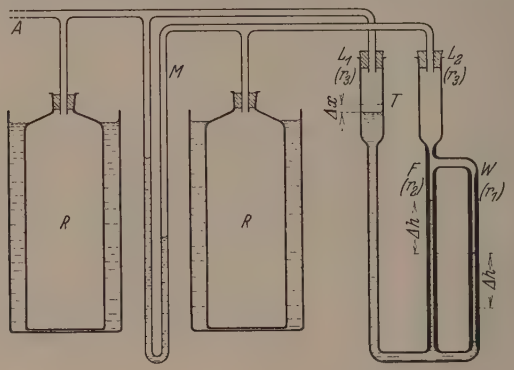



Abb. 47.

bei A gesaugt werden. Der Unterdruck $P_1$, der erforderlich ist, um den Flüssigkeitsmeniskus in der weiteren Capillare W auf eine bestimmte Strichmarke einzustellen, kann an dem mit Cyclohexan gefüllten Manometer M abgelesen werden. Anschließend wird das gleiche Verfahren für die Capillare F wiederholt und der Unterdruck $P_2$ bestimmt. Die Druckdifferenz $P_2 - P_1 = \Delta P$ ergibt daraufhin ein Maß für die Oberflächenspannung $\gamma$ der Flüssigkeit. Die beiden Ausgleichsbehälter R, die sich ebenfalls in Thermostaten befinden, erleichtern die Druckeinstellung wesentlich. Unter der Annahme, daß die Flüssigkeitsmenisken halbkugelförmig sind, gelten, wenn $p_1$ und $p_2$ die Druckunterschiede infolge der Oberflächenkrümmung und $r_1$ und $r_2$ die inneren Radien der Capillaren W und F darstellen, die Gleichungen:

$$p_1 = 2\gamma/r_1 \text{ und } p_2 = 2\gamma/r_2$$

Zwischen der Bestimmung von $P_1$ und der von $P_2$ wird die Flüssigkeit in den Capillaren um $\Delta h$ heruntergesaugt und steigt gleichzeitig in $L_1$

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1933, S. 1449.

um $\Delta$ x an. Die entsprechenden Flüssigkeitsmengen sind gegeben durch die Gleichung

$$\Delta h = (p_2 - p_1) / \varrho \cdot g,$$

worin $\varrho$ die Dichte der Flüssigkeit darstellt. Ferner gelten die Gleichungen

$$\Delta x \cdot \pi \cdot r_3^2 = \Delta h \cdot \pi (r_1^2 + r_2^2)$$

$$\text{und } P_1 = p_1 + K \text{ und } P_2 = p_2 + K + \Delta x \cdot \varrho \cdot g,$$

worin K für je zwei Bestimmungen eine Konstante darstellt. Daraus wiederum ergibt sich

$$P_2 - P_1 = \Delta P = p_2 - p_1 \left(1 + \frac{r_1^2 + r_2^2}{r_3^2}\right)$$

$$\gamma = \Delta P / 2 \left(1 + \frac{r_1^2 + r_2^2}{r_3^2}\right)\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_2}\right) \text{ oder } \gamma = C \cdot \Delta P.$$

Die Konstante C kann aus den bekannten Radien $r_1$, $r_2$ und $r_3$ errechnet werden. In den meisten Fällen genügt für die Bestimmung der Oberflächenspannung unter Zugrundelegung der Sugdenschen Tabelle die empirische Formel

$$\gamma = C \cdot \Phi \cdot \Delta P,$$

in der C die gleiche Bedeutung wie oben hat und $\Phi$ einen Korrektionsfaktor ($\Phi = 1 - 0{,}3 \cdot r_1 \cdot r_2/a^2$) bedeutet.

Bei der Messung der Oberflächenspannung von Wasser wurden beispielsweise folgende Werte erhalten:

Bestimmung der Oberflächenspannung von Wasser.
$r_1 = 0{,}025$, $r_2 = 0{,}061$, $r_3 = 0{,}50$ *cm*, $t = 19^0$, Faktor $= 764{,}3$ $\Phi = 0997$.

| Manometerausschlag *cm* | $\Delta P$ Dynen/*cm*² | $\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}$ | $\gamma$ |
|---|---|---|---|
| 4,60 | 3517 | 23,63 | 73,0 |
| 4,58 | 3501 | 23,61 | 72,7 |
| 4,62 | 3533 | 23,65 | 73,2 |
| 4,61 | 3525 | 23,65 | 73,1 |
| | | im Mittel: | 73,0 |

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung $\gamma_1$ zwischen zwei Flüssigkeiten wird ähnlich durchgeführt. Die Grenzschicht wird derart entweder über oder unter die Capillaren gelegt, daß die Flüssigkeitsmenisken in Richtung ihrer konvexen Krümmung in die Capillaren eingesaugt werden. Wenn $\varrho_1$ und $\varrho_2$ die Dichten der oberen und der unteren Phase bedeuten, gilt die Gleichung

$$\gamma_1 = \Delta P / 2 \left(1 + \frac{(r_1^2 + r_2^2)}{r_3^2} \cdot \frac{(\varrho_2 + \varrho_1)}{(\varrho_2 - \varrho_1)}\right)\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right).$$

Nur, wenn der Ausdruck $(\varrho_2 + \varrho_1)$ $(\varrho_2 - \varrho_1)$ hohe Werte annimmt, werden die erhaltenen Meßergebnisse ungenau. Diese Einschränkung gilt jedoch für sämtliche Methoden zur Bestimmung der Grenzflächenspannung.

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung des Systems Benzol-Wasser führte zu folgenden Versuchswerten:

| Manometer-ausschlag *cm* | $\Delta P$ Dynen/*qcm* | $\frac{\Delta P}{1+\frac{(r_1^2+r_2^2)(\varrho_2+\varrho_1)}{r_3^2(\varrho_2-\varrho_1)}}$ | $\frac{1}{r_2}-\frac{1}{r_1}$ | Grenzflächen-spannung $\gamma_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 2,67 | 2028 | 1599 | 23,63 | 33,9 |
| 2,70 | 2052 | 1615 | 23,65 | 34,2 |
| | | | im Mittel: | 34,1 |

Die Grenzflächenspannung zwischen einer schwach sauren oder alkalischen wäßrigen Lösung und einer Lösung von Sapamin (Diäthylaminoäthylölsäureamid)

$CH_3 . (CH_2)_7 . CH = CH . (CH_2)_7 . CONH . CH_2 . CH_2 . N . (C_2H_5)_2$

in Benzin wird nach einer Mitteilung von R. Dubrisay[1]) im Vergleich zu der Grenzflächenspannung neutraler wäßriger Lösungen in außerordentlich starkem Maß herabgesetzt. So beträgt beim Eintropfen von 10 Tropfen einer 0,5%igen Sapaminlösung[2]) in Benzin aus einer Düse in Wasser das Volumen dieser 10 Tropfen 1,00 *ccm*, in 0,001 n-Salzsäure nur noch 0,20 *ccm*. Diese Änderung der Grenzflächenspannung kann daher für Endpunktsbestimmungen bei acidimetrischen Titrationen verwendet werden. H. Brückner.

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

**W. M. Hartmann. H. Brückner.**

**Vanadin, Thallium.** Durch die Verwendung von Ferro-Phenanthrolin gelingt es nach G. H. Walden jun., L. P. Hammett und S. M. Edmonds[3]), das Vanadin neben Eisen, Chrom und Molybdän schnell und sicher volumetrisch zu bestimmen.

Nach Potentialmessungen des Indikators, der Systeme Fe III-Fe II, zweiwertiges Vanadin zu dreiwertigem und vierwertiges zu fünfwertigem, mit Chinhydron-Elektroden in m-, 3 m- und 5 m-schwefelsauren Lösungen führten die Verfasser mit Platinelektroden in Stickstoffatmosphäre auch potentiometrische Titrationen des Reaktionsverlaufes von fünfwertigem Vanadin und Fe III mit Ti III in derselben Lösung sowie des Indikators mit Ce IV-Sulfat neben den vorgenannten Fe und V-Reaktionen aus bei Temperaturen von 20—25° C. Alle Messungen sind in Kurven in Abb. 48 (S. 369) wiedergegeben.

In einer früheren Veröffentlichung zeigten die Verfasser, daß bei der Titration von Fe II-Sulfat mit Ce IV-Sulfat in einem Gesamtvolumen

[1]) Compt. rend. **198**, 1605 (1934). — [2]) M. Hartmann und H. Kägi, Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 127 (1928). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 57 (1934); siehe R. Lang, diese Ztschrft. **97**, 398 (1934); siehe auch K. Gleu, diese Ztschrft. **95**, 305 und 385 (1933). Letzterer Autor schlägt den Namen Ferroin vor.

von 200 *ccm* und unter Verwendung 1 Tropfens der Indikatorlösung die rote Farbe gerade sichtbar wird, wenn 10% des Indikators reduziert sind. Bei der Vanadintitration müssen jedoch infolge der intensiven Blaufärbung des Vanadyl-Ions 30% des Indikators reduziert sein, bis die rote Farbe erkannt werden kann. Dies trifft z. B. zu für eine Lösung von 25 *ccm* 0,1 m-Vanadylsulfat-Lösung und 25 *ccm* 0,1 m-Ferrosulfat-Lösung in einem Volumen von 200 *ccm* bei einem Schwefelsäuregehalt entsprechend 1,3 oder 5 m. Aus den Kurventafeln ist zu ersehen, daß zur Erreichung einer Genauigkeit von 1:1000 in einer oxydimetrischen Titration das Indikatorpotential 0,180 von dem Molarpotential jedes der gegenwärtigen Systeme entfernt sein muß.

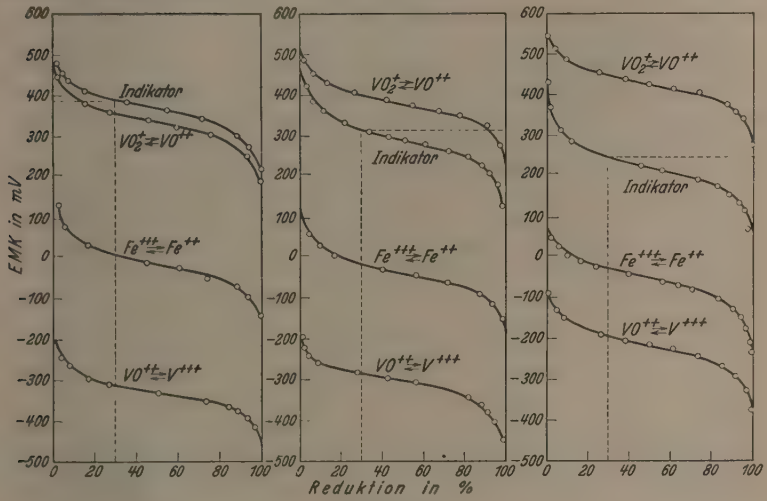



Abb. 48.

Dies trifft hier nur bei der 5 m-Schwefelsäure-Konzentration zu, bei welcher das Indikatorpotential 0,19 V unter dem Potential fünfwertigen Vanadins und 0,30 V über dem Fe II-Potential liegt. Es können daher mit dem Indikator nur bei dieser Säure-Konzentration genaue Messungen der Reaktionen fünfwertiges Vanadin zu vierwertigem wie auch Fe II zu Fe III ausgeführt werden ohne gegenseitige Beeinflussung.

Wenn bei der Bestimmung des Vanadins in 5 m-schwefelsaurer Lösung fünfwertiges Vanadin mit einer verdünnten Fe II-Sulfatlösung titriert wird in Gegenwart von 1 Tropfen 0,025 m-Fe II-Phenanthrolin-Indikatorlösung, so tritt ein ausgesprochen scharfer Farbenumschlag von Grünlich-blau zu Rötlich-grün ein, wenn fünfwertiges Vanadin quantitativ zu vierwertigem reduziert ist. Dieser Farbenumschlag ist auch von einem wenig geübten Analytiker leicht zu erkennen, selbst wenn große Mengen von Eisen und Chrom vorhanden sind.

Bei den Beleganalysen wurde eine etwa 0,05 m-Ammonvanadatlösung verwendet. Bei der Titration von reiner Vanadinlösung wurden

25—50 *ccm* der 0,05 m-Lösung mit 100 *ccm* 10 m-Schwefelsäure versetzt, auf 200 *ccm* verdünnt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und nach Zusatz von 1 Tropfen der 0,025 m-Ferrophenanthrolinlösung mit einer 0,1 m-Lösung von Ferrosulfat in m-Schwefelsäure titriert. Die Resultate waren sehr genau.

Um den Einfluß von Chrom und Molybdän auf die Titration zu studieren, verwendeten die Verfasser eine Serie von je 25 *ccm* der 0,05 m-Vanadatlösung, teilweise ohne Zusatz, teilweise unter Zusatz eines gleichen Volumens einer 0,0167 m-Chromalaunlösung oder einer 0,1 m-Ammonmolybdatlösung. Diese Lösungsteile wurden mit überschüssigem Ferrosulfat reduziert, mit 4 *ccm* 10 m-Schwefelsäure versetzt und dann tropfenweise mit 0,1 m-Permanganatlösung, bis die Rotfärbung 2 Minuten bestehen blieb. Die Rotfärbung wurde durch tropfenweisen Zusatz von 0,5 m-Natriumnitritlösung zum Verschwinden gebracht. Unmittelbar hierauf fügte man 5 *g* Harnstoff und 100 *ccm* 10 m-Schwefelsäure zu, verdünnte auf 200 *ccm* und titrierte wie angegeben. Bei Blindversuchen mit Chrom und Molybdän, aber ohne Vanadin wurde durch einen Teil eines Tropfens Ferrosulfatlösung der Endpunkt angezeigt.

Bei der praktischen Anwendung der Methode wurde in einem Ferrovanadin, das in dem Dreisäuregemisch aufgelöst und dann bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt worden war, der angegebene Gehalt von 31,12% V genau wiedergefunden.

Nach günstig verlaufenen Vorversuchen mit künstlichen Chromstahllösungen untersuchten die Verfasser auch den Chrom-Vanadinstahl Nr. 30c des Bureau of Standards. 2 *g* wurden in 20 *ccm* 5 m-Schwefelsäure gelöst; die Lösung wurde mit 5 *ccm* 8 m-Salpetersäure versetzt und abgeraucht. Nach dem Erkalten wurde verdünnt und filtriert. Der unlösliche Rückstand wurde verascht, mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht und mit Natriumcarbonat geschmolzen. Die wäßrige Lösung dieser Schmelze wurde mit der Hauptlösung vereinigt, die dann auf nachfolgende Weise weiter behandelt wurde mit dem Resultat, daß anstatt des beglaubigten V-Gehaltes von 0,235% V 0,238% gefunden wurden. Ohne Berücksichtigung des Vanadins im Rückstand ergab sich ein Wert von 0,2346%.

Bei der Bestimmung kleiner Mengen von Vanadin muß eine Korrektur für den Indikatorblindverbrauch berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck versetzt man die entsprechend starke Vanadatlösung mit überschüssigem Ferrosulfat und titriert mit 0,01 m-Cerisulfatlösung zurück. Die Farbe schlägt hier von schwach Rötlichgelb nach Hellgelb um. Bei Gegenwart von viel Eisen, wie es bei der Stahlanalyse vorhanden ist, setzt man genügend Phosphorsäure zu, um die Eisenfarbe unschädlich zu machen. Der ermittelte Blindversuch betrug 0,15 *ccm* 0,01 m-Cerisulfatlösung in einem Volumen von 200 *ccm* 5 m-Schwefelsäure.

A. J. Berry[1]) hat die Bestimmung des Vanadins mit Kaliumjodat nachgeprüft und gibt das Ergebnis von Versuchen mit Chloramin-T als Oxydationsmittel bekannt.

[1]) Analyst **59**, 736 (1934).

Zweiwertiges Vanadin läßt sich glatt und genau nach der Jodcyanid-Methode von R. Lang[1]) mit Kaliumjodat zu dreiwertigem oxydieren, während nach der Jodmonochlorid-Methode von L. W. Andrews[2]) dreiwertiges Vanadin noch langsam, aber nicht ganz vollständig, weiter bis zu vierwertigem oxydiert wird, wie man aus den nachfolgenden Versuchen ersehen kann.

10 *ccm* KJ-Lösung (17,5 *g/l*), mit 25 *ccm* 10%iger Salzsäure und 25 *ccm* 5%iger Kaliumcyanidlösung versetzt, erforderten 29,6 *ccm* Kaliumjodatlösung (3,82 *g/l*).

Als 20 *ccm* einer Lösung zweiwertigen Vanadins, die nach der Zinkamalgammethode von T. Nakazono[3]) aus Vanadylsulfat bereitet war, zu dieser farblosen Jodcyanidlösung gegeben wurden, war der Verbrauch an Kaliumjodat 24,4 *ccm*, entsprechend der Oxydation von zweiwertigem Vanadin zu dreiwertigem.

Nach der Jodmonochloridmethode verbrauchten 10 *ccm* KJ-Lösung mit 50 *ccm* konz. Salzsäure ebenfalls 29,6 *ccm* Kaliumjodatlösung. Aber nach Zusatz der wie vorher bereiteten Lösung zweiwertigen Vanadins zu der Jodmonochloridlösung wurde fast die doppelte Menge Jodat verbraucht wie vorher. Die Oxydation ging aber langsam zu Ende und der Endpunkt war schwer zu erreichen. Hier war also zweiwertiges Vanadin zu vierwertigem oxydiert worden, was auch an der grünen Farbe der austitrierten Lösung zu erkennen war, die übereinstimmte mit der Farbe eines Gemisches von Vanadylsulfat und jodmonochloridhaltiger Salzsäure.

Der Sauerstoffverbrauch der beiden vorangehenden Methoden fand seine Bestätigung durch Kontrollversuche, bei denen Vanadylsulfat mit Permanganat zu fünfwertigem Vanadin oxydiert wurde.

Bei einer Nachprüfung der Methode von K. Someya[4]), Titration von zweiwertigem Vanadin mit Ferrialaun und Phenosafranin als Indikator konnte der Verfasser trotz sorgfältigster Abhaltung des Luftsauerstoffs nur eine 95%ige Oxydation von zweiwertigem Vanadin zu dreiwertigem erreichen. Bei der Titration von zweiwertigem Vanadin mit Vanadinsäurelösung entsprachen bei Erreichung des Endpunktes 5 Teile zweiwertiges Vanadin 4 Teilen fünfwertigem Vanadin, was keiner einfachen Verbindung entspricht.

In Verbindung mit den Vanadinversuchen fand der Verfasser, daß Chloramin-T, ein Natriumderivat von Parachlortoluen-sulfochloramid, das zuerst von A. Noll[5]) als Jodersatz empfohlen worden war, auch Kaliumjodat bei der direkten Titration von Kaliumjodid zu Jodmonochlorid oder -cyanid zu ersetzen vermag.

Von einer Lösung von 18,66 *g* Chloramin-T im Liter verbrauchten 20 *ccm*, mit überschüssiger angesäuerter Kaliumjodidlösung behandelt, 25,7 *ccm* Natriumthiosulfatlösung (15,98 *g/l*).

---

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **122**, 332 (1922); vergl. diese Ztschrft. **67**, 42 (1925/26). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 756 (1903). — [3]) Journ. Jap. Chem. Soc. **42**, 751 (1921); vergl. diese Ztschrft. **66**, 281 (1925). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **169**, 293 (1928); vergl. diese Ztschrft. **75**, 255 (1928). — [5]) Chem. Ztg. **48**, 845 (1924); vergl. diese Ztschrft. **78**, 465 (1929).

20 *ccm* Kaliumjodidlösung (17,5 *g/l*), mit 50 *ccm* konz. Salzsäure angesäuert, erforderten 32,5 *ccm* Chloramin-T-Lösung. Wenn verdünnte Salzsäure und 25 *ccm* 5%ige Kaliumcyanidlösung verwendet wurden, war der Verbrauch an Chloramin-T ebenfalls 32,5 *ccm*.

Chloramin-T ist wegen seines hohen Äquivalentgewichtes und seiner leichten Löslichkeit ein empfehlenswertes Titrationsmittel, wenn frisch bereitete Lösung Verwendung findet. Da aber seine in blauem Glas aufbewahrte Lösung nach 2 Wochen 2% ihres Wirkungswertes verliert, ist Chloramin-T in dieser Hinsicht dem Kaliumjodat unterlegen.

Bei der Thalliumbestimmung ist Kaliumjodat in Verbindung mit der Jodmonochloridmethode nach den Versuchen des Verfassers das beste Oxydationsmittel für Thallosalze. Die Jodcyanidmethode kann hier infolge der Unmöglichkeit, den Endpunkt mit Stärke zu erkennen, keine Anwendung finden. Hingegen können Thallosalze genau bestimmt werden durch Oxydation mit Jodmonochlorid und direkte Titration des Jods mit Chloramin-T in stark salzsaurer Lösung. Gleich gute Resultate erhält man, wenn Thallosalze in schwach salzsaurer Lösung in Gegenwart eines Überschusses von Kaliumbromid mit Methylorange und Chloramin-T titriert werden, auf die gleiche Weise wie man Antimon nach St. Györ[1]) mit Kaliumbromat und Methylorange titriert.

Bei der colorimetrischen Bestimmung des Vanadins raten M. B. Sapadinski und W. M. Shogina[2]) von der Anwendung der Molybdat-Phosphorsäure-Methode ab. Die Molybdän-Konzentration der Vergleichslösung darf nicht zu hoch sein und die Säure-Konzentration muß in engen Grenzen gehalten werden. W. M. Hartmann.

**Untersuchung von Kalk und Kalkstein.** Bei einer vergleichenden Prüfung der verschiedenen Möglichkeiten zur Bestimmung des Calciumoxydgehaltes von gebranntem Kalk hat sich nach einer Mitteilung von I. Tananaeff[3]) folgende modifizierte Saccharatmethode als die geeignetste erwiesen. Man schlämmt 0,5—1 *g* der gepulverten Probe in einem Erlenmeyerkolben, dessen Hals mit einem Gummistopfen fest verschlossen ist und auf dessen Boden sich Glasperlen befinden, mit 20—40 *ccm* kohlensäurefreiem Wasser auf und schüttelt den Kolben 3—5 Minuten lang. Daraufhin gibt man 5 *g* Zucker zu, schüttelt erneut 10—15 Minuten, gibt 5—8 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titriert, nach Einsetzen einer an die Bürette angeschlossenen Capillare in den Gummistopfen, mit 0,5 n-Salzsäure bis zur Entfärbung, wobei eine weitere Öffnung des Stopfens mit einem mit Natronkalk gefüllten Röhrchen abgeschlossen ist. Die Bestimmung erfolgt mit einer Genauigkeit bis auf 0,2—0,3%.

Eine gleiche Genauigkeit wird bei der nachfolgend beschriebenen Quecksilberchloridmethode erzielt. 0,15—0,2 *g* der feinst gepulverten Probe werden in einem mit einem Gummistopfen verschlossenen und mit

[1]) Diese Ztschrft. **32**, 415 (1893). — [2]) Nichteisenmetalle (russ.) **7**, 513 (1932); durch. Chem. Zentrbl. **105**, I, 3241 (1934). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **5**, 660 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3472 (1933).

Glasperlen versehenen Kolben mit 10—15 *ccm* kohlensäurefreiem Wasser aufgeschlämmt. Darauf gibt man 1—1,5 *g* in 20 *ccm* Wasser gelöstes Quecksilberchlorid und bei kalkarmen Proben noch 1—2 *ccm* Calciumchloridlösung zu, schüttelt das Ganze 15 Minuten lang, fügt 3 *g* Kaliumjodid zu und schüttelt wiederum bis zur vollkommenen Lösung des primär gebildeten Quecksilberjodids. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin mit 0,1—0,2 n-Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator titriert.

Für die Bestimmung des landwirtschaftlichen Wertes von Kalk und Kalksteinen in bezug auf deren Gehalt an freiem Kalk, an Calciumcarbonat sowie auf deren Mahlfeinheit hat M. Lenglen[1]) folgende Analysenvorschriften angegeben.

1 *g* des feingepulverten Materials wird mit 10 *ccm* einer 10%igen Zuckerlösung aufgeschlämmt, die Lösung wird mit weiterer Zuckerlösung auf 100 *ccm* aufgefüllt und ½ Stunde lang geschüttelt. Nach Filtrieren titriert man 25 *ccm* der Lösung mit einer 0,4273%igen Schwefelsäure gegen Methylorange oder Bromphenolblau als Indikator. Der Verbrauch an Säure in *ccm* gibt direkt den prozentualen Gehalt der Probe an Calciumoxyd an.

Die Bestimmung des Carbonatgehaltes erfolgt wie üblich durch Einwirkung von 50%iger Salpetersäure in einem nach dem Prinzip des Geißlerschen Apparates gebauten Gerät und Bestimmung des Gewichtsverlustes. Schließlich wird mittels eines Siebsatzes die Mahlfeinheit des Materials festgestellt.

Bei vergleichenden gasvolumetrischen und titrimetrischen Bestimmungen des Kohlensäuregehaltes von Kalkstein hat M. I. Blinowa[2]) festgestellt, daß die erstere Methode der letzteren vorzuziehen ist. Für die titrimetrische Bestimmung, die ja eigentlich eine Kalkbestimmung ist, versetzt man 2 *g* der Probe nach Anfeuchten mit 50 *ccm* n-Salzsäure und nach Beendigung der ersten stürmischen Reaktion mit 400 *ccm* Wasser; nach kurzem Aufkochen füllt man die Lösung auf 500 *ccm* auf und mißt in 100 *ccm* mit 0,1 n-Kalilauge den Säureüberschuß gegen Methylorange zurück.

Den Einfluß der Verwendung von Überchlorsäure an Stelle von Salzsäure bei der Näherungsanalyse von Calciumsilicaten und von Kalkstein haben F. H. Fish und F. M. Taylor[3]) nachgeprüft. Es zeigte sich in den Ergebnissen kein Unterschied, dagegen wird bei Anwendung von Überchlorsäure viel Zeit gespart. Im einzelnen verfährt man wie folgt: 0,5 *g* der Probe werden mit 10 *ccm* 60%iger Überchlorsäure und 10 *ccm* Wasser 15—20 Minuten lang abgeraucht; nach Erkalten und Verdünnen der Lösung mit dem 4- bis 5fachen Volumen Wasser wird nochmals zum Sieden erhitzt und der ungelöst gebliebene Rückstand abfiltriert, worauf man in dem Filtrat in der üblichen Weise den Eisen-, Calcium- und Magnesiumgehalt bestimmen kann. H. Brückner.

[1]) Ann. falsific. **26**, 359 (1933). — [2]) Düngung u. Ernte (russ.) 1931, S. 754; durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1931 (1932). — [3]) Journ. chem. Education **10**, 246 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3473 (1933).

## IV. Spezielle analytische Methoden.

### 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

**O. Wehrmann. H. Brückner.**

**Bodenuntersuchung**[1]). Mechanische Analyse. E. Ungerer[2]) hat eine Zusammenstellung veröffentlicht von Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Vorbehandlungsarten auf die Korngrößenbestimmung nach dem Dekantier- und Pipettenverfahren. Es ergibt sich beim Vergleich verschiedener Vorbehandlungen, daß die höchste Aufteilung mit LiCl erreicht wurde. Bei Massenuntersuchungen wird Basenaustausch mit NaCl empfohlen, um die zweiwertigen Kationen durch einwertige zu ersetzen und das Teilchenpotential und damit die Stabilität des kolloiden Systems zu erhöhen.

Die Vorbehandlung mit $Li_2CO_3$ läßt Fehler entstehen.

Das Dekantierverfahren erweist sich, mit dem Pipettenverfahren verglichen, bei schweren Böden als genauer.

J. C. Dragan[3]) hat in ausführlicher Weise ebenfalls die Behandlung der Bodenproben vor der mechanischen Analyse erörtert. Die Auswirkungen der nach verschiedenen Methoden vorgenommenen Vorbehandlungen auf den Analysenausfall werden festgestellt, und die je nach der verschiedenen Bodenart günstigsten Vorbehandlungsarten angegeben.

V. Novák und P. Hrubeš[4]) fanden bei Prüfung der verschiedenen Vorbehandlungsarten zur mechanischen Analyse, daß die internationale A-Methode am gleichmäßigsten arbeitet. Als gleichwertig erwies sich die amerikanische Natriumoxalatmethode, die außerdem den Vorzug der Schnelligkeit hat. Reine Verdrängungsverfahren (Ersatz des vorhandenen Kationengemisches des Sorptionskomplexes durch ein bestimmtes Kation) erwiesen sich als weniger empfehlenswert.

P. Köttgen und H. Heuser[5]) wiesen nach, daß bei der Pipettenanalyse durch die von ihnen angegebene Pipettenform kein kugelförmiger Raum beim Einfüllen aus der Flüssigkeit herausgesaugt wird, sondern ein etwas abgeflachtes kegelförmiges Gebilde. Sie glauben, damit die Hauptforderung der Pipettenanalyse, die Probenahme aus einer möglichst dünnen Schicht, erfüllt zu haben. Da die Pipette im Anfang in der Richtung des Zuges stärker saugt, ist die Form, ob gerade oder umgebogen, nicht gleichgültig.

Es wird eine Apparatur angegeben mit seitlich angebrachter Vorrichtung zur Probenahme aus der Suspension ohne Störung der Suspension, bezw. der Sedimentation.

---

[1]) Fortsetzung und Schluß des Berichtes in Heft 7/8 dieses Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **101**, 301 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **26**, 330 (1932). — [3]) Landw. Jahrb. **74**, 27 (1931). — [4]) Věstnik československ. Akad. Zěmedělské **9**, 19 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1991 (1933). — [5]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **19**, 257 (1931).

Auch bei Untersuchung gröberer Fraktionen unter Benutzung von Flüssigkeiten, die stärker viscos sind als Wasser, wird die Forderung der einwandfreien Probenahme noch erfüllt. Zuckerlösung soll sich als besonders brauchbar erwiesen haben auf Grund ihrer aufteilenden Fähigkeiten. Die von M. Köhn geäußerten Bedenken gegen die Verwendung von stark viscosen Flüssigkeiten haben nur Geltung in bezug auf die Hygroskopizität des Glycerins; der Temperaturfaktor soll für die Messung ohne Bedeutung sein.

Kolloidchemische Schwierigkeiten durch Wechsel der Elektrolytkonzentration treten beim Pipettenverfahren nicht in demselben Maße auf wie bei der Spülmethode oder dem Atterbergschen Sedimentationsverfahren[1]).

M. Köhn[2]) stellte zu der Arbeit von P. Köttgen und H. Heuser folgendes fest: Die Form der Pipettenspitze bei der Pipettenanalyse ist ohne Belang, wie er schon früher gezeigt hat. Auch in sehr viscosen Flüssigkeiten besteht in hydrodynamischer Beziehung kein Unterschied zwischen der senkrechten und der wagerechten Pipette. Doch entstehen in sehr zähen Flüssigkeiten bei praktisch in Frage kommenden Ansauggeschwindigkeiten Wirbelbildungen, die eine exakte theoretische Behandlung erschweren. Glycerin erscheint wegen der starken Temperaturabhängigkeit, seiner Viscosität und wegen deren Abhängigkeit vom Wassergehalt für die Pipettenmethode unbrauchbar.

G. J. Bouyoucos[3]) hat zur schnellen und hinreichend genauen Ermittlung der mechanischen Zusammensetzung des Bodens die „Hydrometermethode" empfohlen, die nur 1—2 Stunden Arbeitszeit verlangt und für praktische Zwecke nach Ansicht des Verfassers völlig ausreicht.

M. W. Iwanowa[4]) hat die Abhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften der Böden vom Kolloidgehalt untersucht und findet eine Abnahme der Hygroskopizität, wenn der Gehalt an feinen Teilchen abnimmt. Der Plastizitätskoeffizient ist ebenfalls eine Funktion des Kolloidgehaltes, während das Filtrationsvermögen zum Kolloidgehalt im reziproken Verhältnis steht. In bezug auf die Verwendung der elektrischen Methoden zur Bodenuntersuchung, speziell hinsichtlich der von Whitney und Briggs vorgeschlagenen Leitfähigkeitsbestimmung mit Hilfe einer modifizierten Wheatstonebrücke, hat der Verfasser gewisse Bedenken, da seiner Ansicht nach diese Art der Untersuchung nur für völlig dissoziierte Elektrolyte begrenzter Konzentration in Frage kommen kann. Für Untersuchungen von Böden, die verschiedene Salze mit verschiedenem Dissoziationsgrad enthalten, erscheint das angegebene Verfahren unangebracht.

Über ähnliche Fragen hat A. Marquardt[5]) berichtet.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **64**, 243 (1924). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **21**, 211 (1931). — [3]) Journ. Americ. Soc. Agr. **23**, Nr. 4, 747 (1930). — [4]) U. S. S. R. Scient.-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr. 262 Transact. Inst. Struct. Res. Nr. 1, 33 (1928); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 3043 (1931). — [5]) Mitt. a. d. Lab. d. Preuß. Geolog. Landesanst., Heft 14 (1931).

A. Reifenberg[1]) hat ein Verfahren beschrieben, das eine quantitative Bestimmung des Kolloidgehaltes im Boden auf kataphoretischem Wege ermöglicht. Die Methode hat den Vorteil der Schnelligkeit gegenüber dem Sedimentierverfahren, außerdem wird durch Auftreten eines elektrischen Kraftfeldes und somit Ausschaltung der Brownschen Bewegung der störende Einfluß der perikinetischen Koagulation beseitigt.

Das Verfahren ist auch für die Feinheitsbestimmung anderer Substanzen als Boden brauchbar.

In der Originalarbeit sind Apparatur und Arbeitsweise eingehend beschrieben.

St. Kühn[2]) hat den Zusammenhang zwischen Hygroskopizität. adsorbierten Basen und einigen physikalischen Eigenschaften des Bodens erörtert.

J. Behr und R. Köhler[3]) haben an Hand einer großen Anzahl von Schlemmanalysen festgestellt, daß die Körnungskurven von Lößböden aus den verschiedensten Gegenden den gleichen Verlauf zeigen. Die Spitze der Kurve liegt immer bei einer Teilchengröße von 0,05—0,01 *mm*.

Für Geschiebemergel, bezw. Geschiebelehm existiert ebenfalls eine charakteristische Kurve, deren Spezifikum ein Ansteigen des letzten Kurvenabschnittes ist, der den kleinsten Teilchen unter 0,01 *mm* entspricht.

Durch die Körnungskurve ist also eine einwandfreie Identifizierung beider Bildungen gegeben.

Die Körnungskurven der Schlick- und Auelehme werden beeinflußt von den Bildungen, die die betreffenden Täler begleiten.

K. Utescher[4]) hat in einer umfangreichen Arbeit gezeigt, daß die Korngrößengliederung für die mechanische Charakterisierung von Mineralböden als sandige, lehmige oder tonige Böden nicht gut geeignet ist. Der Verfasser nimmt die Einteilung nach dem Gehalt an HCl-löslicher Tonerde in der Weise vor, daß er Böden mit einem $Al_2O_3$-Gehalt von

| | | |
|---|---|---|
| $< 0{,}7\%$ | als | Sand |
| 0,7—1 | „ | als schwach lehmigen Sand |
| 1—1,3 | „ | als lehmigen Sand |
| 1,3—2 | „ | als sandigen Lehm |
| 2—3 | „ | als schwach sandigen Lehm |
| 3—4 | „ | als Lehm |
| $> 4$ | „ | als Ton |

bezeichnet.

A. v. Nostitz[5]) hat an Untersuchungen über Hygroskopizität und Wasserkapazität erhärtet, daß beide Bestimmungsarten für Bodenbonitierung auf lange Sicht, wie sie für die steuerliche Bewertung Voraussetzung sein soll, ausscheiden und die Schlemmanalyse nicht

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **21**, 138 (1931). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **26**, 357 (1932). — [3]) Mitt. a. d. Lab. d. Preuß. Geolog. Landesanst. Heft 11, 15 (1930). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **28**, 224 (1933). — [5]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **25**, 275 (1932).

ersetzen können. Die Hygroskopizität erwies sich als in weitem Maße abhängig von Faktoren, die sich in kurzer Zeit schon ändern, so daß sich durch diese Bestimmung günstigstenfalls ein Bild des augenblicklichen Kulturzustandes des Bodens ergibt.

A. Arland[1]) macht Versuche, durch Messung der Transpirationsintensität junger Pflanzen auf den Düngungszustand zu schließen, ohne daß eine Feststellung des Nährstoffgehaltes im Boden selbst erforderlich ist. Bisher wurde in der Hauptsache der Zusammenhang zwischen Transpirationsgröße und Kalibedarf untersucht. Das Verhalten der anderen Nährstoffe wird noch weiter geprüft. O. Wehrmann.

**Wassergehalt von Bleicherden.** Bei der Wasserbestimmung in rohen Bleicherden werden nach einer Angabe von E. W. Zublin[2]) 25 *g* des feinstgemahlenen Produktes in einen Tiegel eingewogen und 20 Minuten lang in ein auf etwa 250° C gehaltenes Ölbad eingestellt. Das Erhitzen des letzteren erfolgt zweckmäßig auf einem Sandbad mittels einer elektrischen Heizplatte. Nach je 2 Minuten wird die Bleicherde durchgerührt. Nach Abkühlen der Probe wird auf 0,1 *g* genau zurückgewogen. Die nach dieser Schnellmethode erhaltenen Versuchswerte decken sich innerhalb einer Fehlergrenze von 1% mit denen der Standardmethode.

Eine Mitteilung über die Bindungsfestigkeit des Wassergehaltes von 17 verschiedenen Bleicherden hat P. G. Nutting[3]) vor einiger Zeit veröffentlicht. Es wurde das Gleichgewicht zwischen dem Wassergehalt der Erden in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit bei 26° und die Wasserabgabe in Abhängigkeit von der Höhe der Trocknungstemperatur bestimmt. Aus den in Zahlentafeln und Abbildungen zusammengestellten Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß die Wasserbindungsfestigkeit bei den untersuchten Erden sehr verschiedenartig ist. Bis zu 200° Trocknungstemperatur ist die Wasserabgabe reversibel, oberhalb 600° ist sie vollkommen irreversibel. Einzelheiten im Original. H. Brückner.

## 3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

**W. Dehio.**

**Wertbestimmung von Pepsin und seinen Präparaten.** Zur Wertbestimmung pharmazeutischer Pepsinpräparate haben A. Stasiak und B. Kerényi[4]) eine Arbeit veröffentlicht, in welcher sie nachweisen, daß bei der von den verschiedenen Arzneibüchern vorgeschriebenen Prüfungsform mit geronnenem Eiweiß eine vollständige Verdauung des Eiweißes nicht eintritt. Zur Ausarbeitung einer Methode gingen sie nach den gemachten Erfahrungen von der Voraussetzung aus, daß die proteolytische Reaktion zuerst mit einer gewissen Geschwindigkeit einsetzt,

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **28**, 172 (1933). — [2]) Nat. Petrol. News **25**, Nr. 37, 36 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3222 (1933). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 139 (1932). — [4]) Pharm. Zentralhalle **74**, 519 (1933).

daß jedoch diese Geschwindigkeit mit dem Fortschreiten der Verdauung abnimmt, und zwar wegen Zunahme der Konzentration der hemmenden Reaktionsprodukte, wegen Abnahme der Angriffsfläche des Substrates und schließlich wegen Anhäufung resistenter Komponenten im Substrat, so daß schließlich praktisch ein Stillstand erfolgt. Sie haben infolgedessen das Standardprinzip eingeführt und ermitteln die vergleichende Wirkung durch Vornahme einer entsprechenden Vergleichung der unverdauten Rückstände. Selbstverständlich müssen bei der Wertbestimmung genau gleiche Bedingungen eingehalten werden. Sie wählen daher folgenden Weg: Man stellt sich zuerst eine 1%ige Lösung des Standardpräparates in 0,2%iger Salzsäure her, bei der bestimmte Volumina bekannte Wirkungswerte ergeben. Dann gibt man in numerierte Bechergläser von 200 *ccm* Inhalt und gleichem Durchmesser so viel 0,2%ige Salzsäure, daß die einzelnen Volumina durch die später zuzugebende Pepsinlösung zu 100 *ccm* aufgefüllt werden. Diese Gläser stellt man in ein Wasserbad von 50—52° und stellt ein zweites auf die Temperatur von 40° ein. Unterdessen kocht man so viel Eier als man Eiweiß braucht 5 Minuten lang, schält sie dann, entfernt das Häutchen, trennt das Eiweiß vom Dotter und treibt ersteres durch ein Haarsieb von 1 *mm* Maschenweite. Dann wägt man davon je 10 *g* ab, gibt dieselben in die Bechergläser, rührt gut durch und fügt dann die betreffenden Pepsinlösungen hinzu. Jetzt kommen die Bechergläser in ein Wasserbad von 40° und werden unter zeitweiligem Umrühren in Zeitabständen von 10 Minuten genau 1 Stunde in demselben belassen. Nach Ablauf dieser Zeit kommen die Becher in Eiswasser und nach etwa 5 Minuten gießt man ihren Inhalt in Spitzkelche von 150—200 *ccm*, welche eine Graduierung von 0 bis 30 *ccm* aufweisen. Etwa zurückgebliebene Eiweißteilchen werden mit wenig Wasser nachgespült. Nach dem Absetzen des unverdauten Eiweißes werden dessen Schichthöhen abgelesen. Daraus wird dann der Wirkungswert des Präparates berechnet. Ist z. B. festgestellt, daß 0,2 *g* des zu untersuchenden Präparates ebenso viel Eiweiß verdaut haben, wie 0,09 *g* des Standardpräparates (= 90 Standardeinheiten, wenn das Standardpräparat zu 100 angenommen ist), so ist die Wirksamkeit des zu untersuchenden Präparates $= \frac{0{,}09}{0{,}20} \times 100 = 45$ SE.

In einer anderen Arbeit[1]) geben die Verfasser im wesentlichen dasselbe wieder, haben aber 16 verschiedene Präparate untersucht, die den Anforderungen der Ph.Hg III[2]) nicht entsprachen. Standardpräparate sowie auch Pepsinmischungen mit Lactose und Saccharose im Verhältnis 1:2, die in Papierbeuteln aufbewahrt worden waren, zeigten innerhalb von 4 Monaten keine Veränderung ihres Wirkungswertes. Dagegen schimmelten salzsaure Pepsinlösungen binnen 10 bis 12 Tagen und verloren 30% ihres Wirkungswertes.

Eine Abänderung der Methode von Volhard[3]) haben G. L. Jenkins

[1]) Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje **9**, 455 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1086 (1934). — [2]) Ungarisches Arzneibuch, 3. Ausgabe. — [3]) Münch. med. Wochenschrft. **50**, 2129 (1903).

und E. M. Hoshall[1]) ausgearbeitet. Diese Modifikation ist bis auf 10% genau. Man erwärmt 3 *g* gepulvertes technisches Casein mit 50 *ccm* Wasser und 10 *ccm* 0,5 n-Salzsäure auf 90°, kühlt dann auf 40° ab und setzt so viel der pepsinhaltigen Flüssigkeit, als 0,1 *g* Pepsin entsprechen, und dann Wasser bis zum Volumen von 80 *ccm* zu, verschließt das Gefäß und läßt 30 Minuten bei 40° stehen. Hierauf gibt man 20 *ccm* 20%ige Natriumsulfatlösung hinzu, filtriert, gibt zu 50 *ccm* Filtrat 0,5 n-Lauge bis zu 2 *ccm* über dem Neutralisationspunkt zu und titriert dann gegen Phenolphthalein mit 0,1 n-Salzsäure bis zur ersten Entfärbung. Nebenbei wird ein Blindversuch ausgeführt, wobei zuerst die Pepsinprobe fortgelassen wird und die Hälfte derselben erst unmittelbar vor der Titration zuzusetzen ist. Auch hier geschieht die Auswertung durch einen Vergleich mit einem bekannten Standardpepsin.

Bei der bekannten Methode von Mett[2]), die darin besteht, daß man Capillaren von 2 *cm* Länge und 2 *mm* lichter Weite, die mit geronnenem Eiweiß gefüllt sind, in die Pepsinlösung hineinlegt, fanden A. C. Munro und R. Seifert[3]), daß eine Proportionalität zwischen Fermentkonzentration und Länge des verdauten Teiles des Eiweißfadens nicht besteht. Sie bestätigen aber die umgekehrte Proportionalität zwischen Fermentkonzentration und Gerinnungszeit von 5 *ccm* einer Mischung von 40 *ccm* frischer Milch, 10 *ccm* 11%iger Calciumchloridlösung und 40 *ccm* Wasser, sowie 1 *ccm* der Fermentlösung nach dem Verfahren von Cole „Practical Physiological Chemistry".

Nach ihren Untersuchungen verlor die gebräuchliche Mixt. Pepsini in 14 Tagen 40% an Pepsinaktivität, während eine Lösung von 4 *g* Pepsin in doppelt starkem Chloroformwasser zu 28,4 *ccm* 1 Woche konstant blieb.

W. Dehio.

**Antipyrin und Pyramidon.** Einige Reaktionen des Antipyrins und des Pyramidons gibt M. Ribère[4]) an. So gibt Antipyrin einen weißen Niederschlag mit Trichloressigsäure und Perchlorsäure, welcher in einem Überschuß des Reagenses löslich ist, Pyramidon reagiert mit diesem Reagens nicht. Dagegen reduziert Pyramidon ammoniakalische Silbernitraltösung, was Antipyrin nicht tut. Mit einer Lösung von 2 *g* Quecksilber in 20 *g* schwach nitrithaltiger Salpetersäure gibt Antipyrin eine weiße Trübung und schwache Rotfärbung, wobei die Trübung allmählich in grünliche Flocken übergeht. Beim Erhitzen verschwindet die Trübung, beim Erkalten färbt sich die Lösung rot. Pyramidon gibt mit diesem Reagens eine Violettfärbung. Zum Nachweis von Antipyrin in Pyramidon mischt man gleiche Teile des Reagenses und 20%iger Trichloressigsäure und unterschichtet 2 *ccm* der zu untersuchenden Lösung mit 1 *ccm* Reagens. Pyramidon erkennt man an der Bildung eines violetten Ringes und Antipyrin an einer über demselben stehenden weißen

[1]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 625 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2168 (1933). — [2]) Arch. f. Anatom. u. Physiol. S. 68 (1894); vergl. auch diese Ztschrft. **39**, 381 (1900). — [3]) Pharmaceutical Journ. **130** ([4] 76). 482 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 583 (1933). — [4]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **12**, 444 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 750 (1931).

Trübung. Auf diese Weise kann man noch 0,1% Antipyrin in Pyramidon nachweisen.

Eine andere Reaktion auf Antipyrin in Pyramidon gibt P. Duquénois[1]). Man unterschichtet einige *ccm* der zu untersuchenden gelösten Substanz mit einigen *ccm* schwach nitrithaltiger Salpetersäure, wobei sich der für Pyramidon charakteristische violette Ring bildet. Ist Antipyrin zugegen, so bildet sich unterhalb desselben eine gelblichbraune Zone und binnen 5 Minuten zwischen beiden ein grüner Ring, der für Antipyrin charakteristisch ist.

Eine weitere Methode, die auch zur quantitativen Bestimmung des Antipyrins neben Pyramidon benutzt werden kann, gründet J. Eury[2]) auf die Titrierbarkeit der Quecksilberverbindungen der Isopyrazolone mit Jod, während Pyramidon keine solche Quecksilberverbindung liefert. Man gibt 0,25 *g* des zu prüfenden Pyramidons, sowie 0,4 *g* fein verteiltes Quecksilberoxyd und 200 *ccm* Wasser in einen 500 *ccm*-Kolben und kocht die Mischung 5 Minuten. Dann gibt man alles in einen Meßkolben von 250 *ccm*, füllt auf, filtriert und leitet in 20 *ccm* des Filtrats Schwefelwasserstoff ein; tritt dabei kein schwarzer Niederschlag auf, so ist auch kein Antipyrin vorhanden, andernfalls versetzt man 200 *ccm* des Filtrats mit mindestens 10 *ccm* 20%iger Kaliumjodidlösung, wobei sich der dabei entstehende Niederschlag auflösen muß, und titriert dann mit 0,1 n-Jodlösung gegen Stärke bis zur Blaufärbung. 1 *ccm* der 0,1 n-Jodlösung entspricht dabei 0,0125 *g* Antipyrin.

Die jodometrische Bestimmung des Antipyrins läßt sich nach I. M. Kolthoff[3]) neben Pyramidon nicht ausführen. Er bestimmt das Antipyrin gravimetrisch und volumetrisch als Hydroferrocyanid, da es mit Kaliumferrocyanid in saurer Lösung einen krystallinischen Niederschlag bildet. Man löst dazu 0,2—0,3 *g* der Probe in etwa 30 *ccm* 0,8 n-Salzsäure und setzt langsam unter Umrühren 20 *ccm* 0,5 m-Kaliumferrocyanidlösung zu. Nach etwa ½ Stunde filtriert man durch einen Goochtiegel, der mit einem Papierscheibchen ausgelegt ist, oder durch einen Sintertiegel, spült den Rest des Niederschlages mit dem Filtrat in den Tiegel und wäscht ihn dann 4mal mit 2—3 *ccm* einer frisch bereiteten, gesättigten Antipyrinhydroferrocyanidlösung aus, dann trocknet man ihn ½ Stunde bei 105—110°, addiert 5 *mg* zu dem gefundenen Gewicht und berechnet daraus den Gehalt an Antipyrin, welcher 63,53% des gefundenen Gewichts beträgt. Beträgt die gefundene Gewichtsmenge mehr als 0,1 *g*, so kann man den Niederschlag noch titrieren, indem man ihn mit dem Papierscheibchen in einen Kolben bringt, den Tiegel mit Wasser nachspült und dann mit 0,1 n-Lauge gegen Phenolphthalein bis zu einer 2—3 Minuten bestehenden Rosafärbung titriert. Nebenbei führt man einen Blindversuch mit dem gleichen Volumen Wasser aus. Bei der volumetrischen Bestimmung ist als Korrektur für

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **16**, 28 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1944 (1932). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **17** (125) 208 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2986 (1933). — [3]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 947 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1223 (1934).

die Löslichkeit des Niederschlages beim Auswaschen 0,34 *ccm* 0,1 n-Lauge zuzuzählen. Bei der volumetrischen Bestimmung entspricht 1 *ccm* 0,1 n-Lauge 9,4 *mg* Antipyrin. Die Fehlergrenze liegt bei Einwagen von 0,1—0,3 *g* Antipyrin unterhalb 1%. Dabei stören 0,6 *g* Pyramidon neben 0,3 *g* Antipyrin nicht. Beträgt dagegen der Antipyringehalt 0,1%, so erhält man um 2—3% zu niedrige Werte.

Die Pikratmethode empfiehlt A. Dózsa[1]) zur Bestimmung des Antipyrins. Er behauptet, daß es keine genaue Methode gebe, um Antipyrin in Gegenwart von Pyramidon zu bestimmen. Dagegen empfiehlt er zur Bestimmung des Pyramidons auch in Gegenwart von Antipyrin das oxydimetrische Verfahren nach E. Schulek und P. Menyhárth[2]). Er macht auch darauf aufmerksam, daß sich bei wäßrigen Pyramidonlösungen der $p_H$-Wert mit der Zeit ändert. Die beiden Präparate Novalgin und Melubrin (beides Derivate des Antipyrins) entwickeln beim Erwärmen mit Säuren Formaldehyd und Schwefeldioxyd. Zur Formaldehydbestimmung empfiehlt Dózsa die Mikromethode nach E. Schulek und V. Gervay[3]), während das Schwefeldioxyd durch Destillation in Bromwasser bestimmt werden kann. In der Arbeit wird auch eine Bombe beschrieben, die zur Bestimmung des Gesamtschwefels durch Verbrennen unter Druck benutzt werden soll.

Einen mikrochemischen Nachweis des Antipyrins beschreibt C. van Zijp[4]). Man gibt zu 1 Tropfen der ein wenig Kaliumnitrit enthaltenden wäßrigen Lösung der Probe sehr wenig verdünnte Salpetersäure. Antipyrin gibt dabei blaugrüne, dichroite Krystalle. Setzt man 1 Tröpfchen 50%iger Salpetersäure hinzu, so entsteht eine gelbe Lösung, die bei 90—100° eine rote Farbe annimmt. Nach dem Auswaschen des Kaliumnitrats mit Wasser verbleiben Nadeln von Nitroantipyrin. Aus wäßrigen Lösungen des Antipyrins erhält man drei Krystalltypen — Rechtecke, Sechsecke und Rhomben. Salipyrin gibt mit konz. Salpetersäure wohl die Farbreaktion, aber nicht die Krystallbildungen. Pyramidon gibt mit 50%iger Salpetersäure keine Farbreaktion. W. Dehio.

**Aspirin.** Zur Bestimmung von Aspirin gibt G. Denigès[5]) eine colorimetrische Methode an. Man löst durch Schütteln soviel von der zu untersuchenden Substanz, als etwa 5 *mg* Aspirin entspricht, in 5 *ccm* Wasser und 3—4 Tropfen Ammoniak, setzt dann 2 Tropfen einer 1%igen Lösung von krystallisiertem Kupfersulfat und 3—4 Tropfen einer Wasserstoffsuperoxydlösung von 8—10 Vol.-% zu. Die Lösung färbt sich rotorange und läßt sich colorimetrisch mit Lösungen von bekannten Aspiringehalten vergleichen. Wenn die Lösung erhitzt wird, so muß man noch 3—4 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzufügen, wobei die Farbe in Dunkelbraun übergeht. Der Nachweis von Aspirin läßt sich auch so führen, daß man die Lösung mit Millons-Reagens in der

[1]) Magyar gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje **9**, 476 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1223 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **89**, 426 (1932). — [3]) Diese Ztschrft. **92**, 406 (1933). — [4]) Pharm. Weekbl. **70**, 1243 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 581 (1934). — [5]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **70**, 182 (1932).

Modifikation nach Denigès[1]) versetzt und ½ Minute im Sieden hält, wobei Rotfärbung eintritt. Eine etwaige Niederschlagsbildung wird durch Zugabe von ¼ Volumen Essigsäure verhindert.

Zu obiger colorimetrischer Bestimmungsmethode gibt Ch. C. Fulton[2]) ein Verfahren an, nach welcher man sowohl Aspirin als auch Salicylsäure und umgekehrt mit diesen beiden auch kleine Manganmengen nachweisen kann. Fulton suspendiert etwas von der Probe in 3 *ccm* Wasser, setzt 0,5 *ccm* 3%iges Wasserstoffsuperoxyd sowie 0,5 *ccm* Ammoniak (1 Teil konz. + 2 Teile Wasser) hinzu und fügt unter gutem Durchmischen noch 4—5 Tropfen einer Mangansulfatlösung zu, die in 5000 Teilen Wasser 1 Teil Mn enthält. Bei Gegenwart von Salicylsäure tritt eine lachs- bis hellrote Färbung ein, während Aspirin eine rosa bis rote Färbung gibt, die bei einer Mischung beider Substanzen bald in Braun übergeht. Wie gesagt, lassen sich Aspirin und Salicylsäure auch als Reagenzien auf Mangan verwenden. Dazu suspendiert man vom ersteren 0,1 *g* in 5 *ccm* der zu prüfenden Lösung, die dabei nicht mehr als 1:10000 Mangan enthalten soll, setzt dann ebensoviel Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak wie oben hinzu, wobei dann dieselbe Färbung auftritt. Von Salicylsäure verwendet man zum Mangannachweis 0,3 *g*; man verfährt dabei in derselben Weise. Die Mangankonzentration soll dabei nicht mehr als 1:50000 betragen.

Zur Prüfung von Acetylsalicylsäuretabletten, die Magnesiumoxyd enthalten, schlägt A. Hoffmann[3]) vor, diese sowohl auf ihren Gehalt an deklarierter Acetylsalicylsäure, als auch auf die durch Hydrolyse freiwerdende Salicylsäure zu prüfen.

Die Ausführung der Untersuchung kann auf verschiedene Weise geschehen. Entweder erwärmt man 1 Tablette mit 12 *ccm* 0,5 n-Lauge und titriert mit 0,1 n-Säure gegen Alizaringelb zurück, oder man extrahiert 1 Tablette mit Äther, verdampft einen aliquoten Teil der ätherischen Lösung und titriert den Rückstand mit 0,5 n-Lauge gegen Phenolphthalein; drittens läßt sich die Säure auch bromometrisch nach Hydrolysierung in alkalischer Lösung und Ansäuern derselben bestimmen. Zur Bestimmung der Salicylsäure mit Eisenammoniakalaun schlägt Hoffmann die spektrophotometrische Messung vor, bei der das Maximum der Absorptionsbanden bei $\gamma = 5265$ Å liegt. Die Arbeit bringt dafür Kurven, sowie auch ein colorimetrisches Bestimmungsverfahren.

Die titrimetrische Bestimmung der Acetylsalicylsäure nach der schwedischen Pharmakopöe gibt nach A. Edwardsson[4]) richtige Werte. Weiter teilt Edwardsson mit, daß die Eisenchloridreaktion zum Nachweis von Salicylsäure insofern nicht geeignet ist, als Eisenchlorid auch mit anderen organischen Säuren Komplexsalze bildet. Läßt man eine alkoholische Lösung von Acetylsalicylsäure 1 Stunde

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **97**, 304 (1934). — [2]) Americ. Journ. Pharm. **105**, 59 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2984 (1933). — [3]) Dansk. Tidsskr. Farmaci **3**, 81 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, II, 463 (1929). — [4]) Svensk farm. Tidskr. **33**, 557 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 1106 (1930).

stehen, so tritt Spaltung derselben ein und die Eisenchloridreaktion verläuft positiv. Der sicherste Nachweis der Salicylsäure geschieht jedoch im Quarzquecksilberlicht, in welchem sie blauviolett fluoresciert, während Acetylsalicylsäure nur eine ganz schwache Fluorescenz zeigt. So kann man noch 0,1% Salicylsäure nachweisen. W. Dehio.

## 5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

**W. Fresenius.**

**Über den Nachweis von Blutspuren durch das Hämatoporphyrinspektrum** hat M. Wagenaar[1]) Mitteilungen gemacht.

Man muß sich eines Mikrospektroskops bedienen, kann aber auch mit einem gewöhnlichen Mikroskop unter Ersatz des Okulars durch ein auf den Tubus aufgesetztes Handspektroskop (mit gerader Durchsicht) auskommen.

Man entnimmt mit einer Pinzette einige Fasern des verdächtigen Objektes und bringt sie auf einen Objektträger in einen sehr kleinen Tropfen konz. Schwefelsäure, den man mit einer Platinnadel aus der Vorratsflasche entnommen hat. Man bedeckt nun so mit einem Deckgläschen, daß das Objekt mit der Schwefelsäure sich in der Mitte des Raumes zwischen Objektträger und Deckglas befindet. Dann bringt man an einige Stellen des Randes kleine Tropfen von Aceton oder Essigester. Diese Flüssigkeiten gelangen nun zu der Schwefelsäure, die etwaige Blutreste aufgelöst hat, und umgeben dadurch das Objekt bei Gegenwart von Blut mit einem violetten Hof, der deutlich das Hämatoporphyrin-Spektrum zeigt. Die Absorptionsbanden liegen bei $\lambda$ 598 und 550. Macht man durch Zusatz von Ammoniak alkalisch, so finden sich die Absorptionsbanden bei $\lambda$ 615, 574, 544 und 50 $g$ (Maximum der Absorption). Die Ammoniakzufuhr geschieht durch Anlegen eines Filtrierpapierstreifens, auf dessen freies Ende man einige Tropfen Ammoniak bringt.

Diese Untersuchungsart kann sehr gut mit der von dem Verfasser angegebenen Herstellung der Hämochromogenkrystalle[2]) verbunden werden. W. Fresenius.

**Zur Bestimmung kleiner Mengen von Blei, speziell in Farbstoffen,** haben N. L. Allport und G. H. Skrimshire[3]) eine Methode ausgearbeitet. Sie betonen, daß es sich nur um ein colorimetrisches Verfahren handeln kann und daß die bisher vorgeschlagenen Arbeitsweisen[4]) dieser Art, bei der Notwendigkeit der Zerstörung der organischen Substanz, alle zu umständlich und langwierig sind. Sie versuchten die colorimetrische Bestimmung auf die Färbung mit Dithizon zu gründen, fanden aber die Farbunterschiede zu gering, um brauchbare Werte zu erhalten. Dagegen erwies sich dieses Reagens als sehr geeignet, die Bleispuren nach der Zerstörung der organischen Substanz aus der Lösung abzuscheiden und der Colorimetrie mit Natriumsulfid zuzuführen.

[1]) Pharm. Weekbl. **71**, 478 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **79**, 101 (1930). — [3]) Analyst **57**, 440 (1932). — [4]) Die im Original einzeln aufgeführt sind.

Die Arbeitsweise gestaltet sich folgendermaßen: Eine geeignete Menge des Farbstoffs oder einer anderen auf Blei zu prüfenden organischen Substanz wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt. Zur Vertreibung der Salpetersäure verdampft man bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser, fügt 2 *g* Citronensäure zu, macht mit Ammoniak alkalisch und versetzt mit 1 *ccm* einer 10%igen Kaliumcyanidlösung. (Die Citronensäure bedingt einerseits die Lösung des Bleisulfats in der ammoniakalischen Flüssigkeit und verhindert andererseits das Ausfallen von Eisen.) Die abgekühlte, 100—150 *ccm* betragende Lösung bringt man in einen Scheidetrichter und schüttelt sie 3mal[1]) mit (10, 5 und 5 *ccm*) einer Lösung von Dithizon in Chloroform[2]). Nach Auswaschen mit Wasser vereinigt man die Chloroformlösungen und verdampft das Chloroform. Den Rückstand versetzt man mit 0,5 *ccm* konz. Schwefelsäure, fügt einige Tropfen Salpetersäure zu und zerstört die organische Substanz durch Erhitzen. Dann verdünnt man mit Wasser, versetzt mit 2 *g* Ammoniumacetat und macht mit Ammoniak alkalisch. Zur Bestimmung des Bleies fügt man 1 *ccm* 10%ige Kaliumcyanidlösung und 1 *ccm* 10%ige Natriumsulfidlösung zu und vergleicht colorimetrisch mit einer ammonacetathaltigen Standardlösung, die 0,1 *mg* Blei im *ccm* enthält.

Bei Gegenwart von Wismut ist die Methode nicht anwendbar, da sich dieses ebenso verhält wie das Blei, dagegen stören Eisen, Aluminium, Zink[3]), Kupfer (wenn genug KCN angewendet wird), Silber, Quecksilber, Mangan, Chrom, Calciumphosphat und Kieselsäure nicht. Zinn stört auch nicht, doch muß man hier das bei der nassen Oxydation entstandene Zinnoxyd mit 50 *ccm* einer 5%igen Weinsäurelösung und Natronlauge in Lösung bringen.

Nickel und Kobalt bedingen eine mehrfache Ausschüttelung mit Dithizonlösung. W. Fresenius.

---

[1]) Ist die dritte Ausschüttelung noch rot gefärbt, so muß noch weiter ausgeschüttelt werden. — [2]) Die Verfasser fanden dieses Lösungsmittel für ihren Zweck geeigneter als den von Hellmut Fischer benutzten Tetrachlorkohlenstoff, oder eine Mischung des letzteren mit Benzol zur Vermeidung des Zurückhaltens von Blei in einer eisenhaltigen Lösung. — [3]) Zink bewirkt ebenfalls eine Rotfärbung, so daß diese bei Gegenwart von Zink nicht die Anwesenheit von Blei beweist.

# Eine neuartige Vorrichtung zur quantitativen Gewinnung von Dialysaten.

Von

**P. Loch.**

Aus der chemischen Abteilung des Institutes Robert Koch.
Abteilungsdirektor: Geheimrat Professor Dr. Georg Lockemann.

[Eingegangen am 15. März 1935.]

Der Dialyse kommt die Aufgabe zu, gelöste Kolloide von zugleich gelösten Krystalloiden zu trennen. Man verfährt dabei zumeist so, daß man die zu behandelnde Flüssigkeit in Gefäße füllt, die einen Boden aus geeignetem halbdurchlässigen Material als Membran besitzen, oder man benutzt dazu auch Schläuche aus ähnlichen Stoffen. Handelt es sich nur darum, die Kolloide für sich zu gewinnen und von den sie begleitenden Krystalloiden zu befreien, so führt man die Dialyse zweckmäßig mit fließendem Wasser aus.

Bisweilen ist es aber notwendig, auch die Krystalloide vollständig zu gewinnen, um ihre Art und Menge bestimmen zu können. Gelegentlich einer derartigen Untersuchung, die Herr Dr. Th. Kunzmann im hiesigen Institut ausführte, wurden wir vor diese Aufgabe gestellt. Der Gebrauch von fließendem Wasser verbot sich von selbst, zumindest in der angegebenen Weise. Aber auch wenn man mit nur zeitweilig erneuertem Wasser gearbeitet hätte, so wären dazu übermäßig große Mengen nötig gewesen. Es würde auch nur eine unwesentliche Verbesserung bedeuten, wollte man mit erneutem Wasserzusatz so lange warten, bis sich jedesmal der Gleichgewichtszustand eingestellt hätte.

Im folgenden soll deswegen eine Vorrichtung beschrieben werden, bei der diese Mängel beseitigt sind, die mit einer ganz nach Bedarf beliebig klein gehaltenen Wassermenge, welche sich durch Destillation immer wieder erneuert, in der gleichen Weise wie sonst mit fließendem Wasser arbeitet und dabei eine verlustfreie Gewinnung der dialysierten Krystalloide ermöglicht. Es handelt sich hier gewissermaßen um eine Übertragung des Soxhlet-Extraktions-Verfahrens auf die Dialyse.

Die Bestimmung des Zeitpunktes, in dem der Gleichgewichtszustand eingetreten ist, der in der Praxis wegen der Umständlichkeit wohl meistens gefühlsmäßig beurteilt wird, erübrigt sich hierbei. Gleichwohl ist es möglich, den Vorgang fortlaufend durch kleine Probeentnahmen ohne Unterbrechung zu überwachen.

Der Aufbau der Vorrichtung ist aus Abb. 49 leicht ersichtlich. Die benötigten Teile dürften in jedem chemischen Laboratorium zur Hand sein. Das Gefäß F bildet den eigentlichen Dialysierraum. Seine Größe soll den jeweiligen Umständen angepaßt sein. Zweckmäßig sei es von rechteckiger Form, toter Raum ist tunlichst zu vermeiden. Es braucht nur so breit zu sein, daß der Dialysierschlauch G gerade eben Platz darin hat, wenn nicht gleich mehrere Schläuche nebeneinander darin Aufnahme finden sollen. Der Schlauch G besteht aus Pergamentpapier oder Cellophan, welches sich bei uns sehr gut bewährt hat. In ihn wird die zu dialysierende Flüssigkeit gefüllt, wobei man dafür Sorge zu tragen hat, daß noch genügend Platz zur Ausdehnung der Flüssigkeit vorhanden ist, da ja reines Wasser hineindiffundiert. In das Dialysiergefäß taucht außerdem

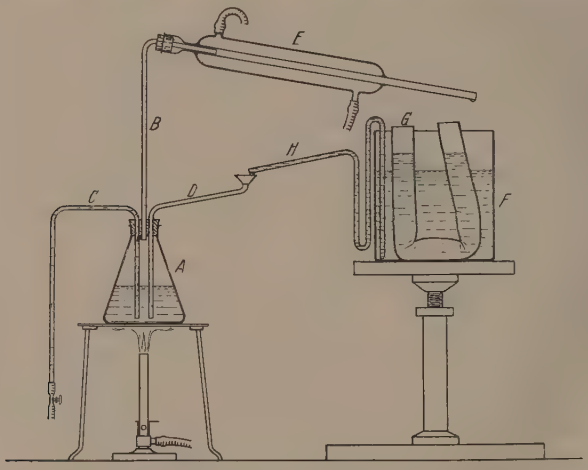



Abb. 49.

noch der Heber H, dessen einer Schenkel bis kurz über den Boden führt, während das andere Ende über dem Trichter des Trichterrohres D mündet. Seine Aufgabe besteht darin, den Wasserspiegel in F stets auf gleicher Höhe zu halten. Das Trichterrohr D führt durch einen dreifach durchbohrten Stopfen bis dicht über den Boden des Kochkolbens A. Das Steigrohr B mündet dicht unter dem Stopfen und hat eine lichte Weite von 6—8 *mm*. Es ist mit dem Kühler E verbunden, der so angeordnet ist, daß das in ihm kondensierte Wasser diametral gegenüber H in das Dialysiergefäß tropft. Der Heber C mit einer lichten Weite von 4 *mm* geht ebenfalls bis fast zum Boden des Kochkolbens A und ist mit seinem äußeren Schenkel durch ein Schlauchstück mit Quetschhahn verschließbar.

Die Dialyse geht nun so vor sich: Das Gefäß F wird reichlich bis zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt. Der die zu dialysierende

Flüssigkeit enthaltende Schlauch wird hierauf eingehängt; seine offenen Enden werden an den Gefäßwandungen leicht angeklammert. Man vermeide es, daß allzu scharfe Brüche entstehen, die leicht zu Verletzungen der Membran Veranlassung geben können. Darauf wird der Heber H ebenfalls mit destilliertem Wasser gefüllt, durch den dann der Überschuß durch D nach dem Kochkolben abfließt, bis Niveaugleichheit eingetreten ist. Die Menge des Wassers, das der Kochkolben enthalten soll, richtet sich nach der Menge der zu erwartenden Krystalloide, bezw. nach anderen gewünschten Bedingungen. Wenn man nun noch den Heber C mit destilliertem Wasser gefüllt und durch den Quetschhahn verschlossen hat, kann man den Kreislauf durch Entzünden des Brenners unter dem Kochkolben in Gang setzen. In dem Maße, wie das nach dem Kochen und im Kühler wieder kondensierte Wasser in das Dialysiergefäß zutropft, läuft eine entsprechende Menge aus der entgegengesetzten Ecke des Gefäßes durch den Heber und das Trichterrohr wieder in den Kochkolben zurück. Wie man sieht, ist also praktisch lediglich die in A befindliche Menge Wasser am Kreislauf beteiligt, und man hat es in der Hand, sie beliebig klein zu halten. Die Krystalloide reichern sich nach und nach immer mehr in dem Destillierkolben an, da das mit ihnen beladene Wasser ja stets hierher fließt, und reines Wasser abdestilliert.

Den Verlauf der Dialyse kann man leicht überwachen, indem man wenige, dem Heber H entnommene Tropfen auf einem Uhrglas zur Trockene verdampft.

Will man eine allzu starke Anreicherung des Dialysats an Krystalloiden verhindern, oder will man die Dialyse über Nacht unterbrechen, so entleert man den Kochkolben durch den Heber C und gibt eine gleiche Menge frischen Wassers in das Dialysiergefäß. Dieses verdrängt vom Boden her salzhaltiges Dialysat nach dem Destillierkolben. Während die Dialyse wieder im Gang ist, kann man das abgeheberte Dialysat in einer Porzellanschale zur Trockene eindampfen.

Beim Arbeiten mit physiologischen Lösungen muß man durch geeignetes Abdecken der Gefäße dafür Sorge tragen, daß keine Luftkeime hineinfallen. Auch ist der Zusatz von etwas Thymol empfehlenswert, um das Dialysat steril zu halten.

Die Leistungsfähigkeit der Apparatur läßt sich am besten durch folgende Zahlen veranschaulichen: Bei Verwendung eines normalen Bunsenbrenners kann man mit einer Durchströmungsgeschwindigkeit von etwa 300 *ccm* je Stunde rechnen. Die vollständige Dialyse einer Flüssigkeitsmenge von 750 *ccm*, die mit Ammoniumsulfat gesättigt war, gelang mit Hilfe dieser Vorrichtung nach Abzug der Unterbrechungen in 46 Stunden. Dabei wurde ein Dialysiergefäß von etwa 2 *l* Fassungsvermögen benutzt. Die Wassermenge im Destillierkolben betrug 250 *ccm*.

Nach Abschluß dieser Arbeit fiel mir eine Abhandlung[1]) in die Hand, in der ein Dialysierapparat Erwähnung findet, der auf Vorschläge von H. Mann und V. v. Hahn zurückgeht und ähnliche Erwägungen zur Grundlage hat. Indes zeigt er in einigen, mir bedeutungsvoll erscheinenden Punkten so wesentliche Abweichungen, daß ich mich trotzdem entschlossen habe, das abgehandelte Verfahren zu veröffentlichen.

---

## Untersuchung von Spirituosen mit Hilfe der Quarzlampe.

Von

Dr.-Ing. **Hans Barsch.**

[Eingegangen am 2. April 1935.]

Auf die eigentümliche Erscheinung, daß Weinbrände und Weinbrand-Verschnitte in den Fraktionen 4 und 5 der Micko-Destillation unter der Quarzlampe deutlich blau luminescieren, hat G. Reif[2]) hingewiesen. Es schien von Interesse und praktischer Bedeutung, einmal auf Grund zahlreicher Proben nachzuprüfen, ob diese Luminescenz in Weinbränden und Weinbrand-Verschnitten regelmäßig festzustellen ist, und inwieweit aus dem Leuchten der 4. und 5. Fraktion im ultravioletten Licht irgendwelche Schlüsse auf die Echtheit der betreffenden Probe gezogen werden dürfen. Ein selbst hergestelltes Weindestillat, gewonnen durch Destillation von Weißwein und durch Verdünnen mit Wasser auf die Stärke von 40 Vol.-% gebracht, das also praktisch einem Weinbrand entsprach, zeigte auch in der 4. Fraktion das deutlich blaue Leuchten. Die Ausführung der Untersuchung der Weinbrände und Weinbrand-Verschnitte gestaltete sich folgendermaßen: 200 *ccm* des zu untersuchenden Materials wurden nach Micko unter Anwendung eines Birektifikators in 7 Fraktionen abdestilliert; jede Fraktion wurde geruchlich und geschmacklich geprüft, in der 4. und 5. Fraktion wurde besonders darauf geachtet, ob ein weiniges Aroma auftrat. Die auf Grund geruchlicher und geschmacklicher Vorprüfung als verdächtig befundenen Proben zeigten auch unter der Quarzlampe ein abweichendes Verhalten. Entweder gaben sie im ultravioletten Licht überhaupt keine Luminescenz, oder sie leuchteten nur schwach auf. Die den weiteren Untersuchungen zugrunde gelegten Proben (Weinbrände und Weinbrand-Verschnitte) entstammten dem Handel und bestätigten zum größten Teil die von Reif gemachte Beobachtung. Meist luminescierten die 4. und 5. oder die 4. oder die 5. Fraktion allein deutlich blau, während in seltenen Fällen schon die 3. Fraktion ein Leuchten zeigte.

---

[1]) W. Schramek und E. Götte, Kolloidchem. Beih. **34**, 218 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **57**, 269 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 130 (1930).

Weindestillat, Weinbrände, Weinbrandverschnitte, Trinkbranntwein und Rumproben nach der Mickodestillation im U-Licht.

| | Bezeichnung | Fraktionen | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | Weinbrand | schwach luminescierend | | | stark blau | stark blau | stumpf | |
| 2 | Weinbrand | schwach bläulich luminescierend | | stark blau | schwach bläulich | stumpf | | |
| 3 | Weindestillat (etwa 40%) selbst hergestellt | stumpf | | schwach bläulich | stark blau | stumpf | | |
| 4 | Deutscher Weinbrand-Verschnitt, Marke Spezial | schwach bläulich | stumpf (rötlich-gelb) | schwach bläulich | stark blau | schwach bläulich | | |
| 5 | Weinbrand-Verschnitt | stark blau | schwache rötliche Luminescenz | | stark blau | unmerkliche Luminescenz | | |
| 6 | Weinbrand-Verschnitt (Schloßmarke) | schwache rötlich-blaue Luminescenz | | | stark blau | schwach bläulich | | |
| 7 | Weinbrand-Verschnitt | sehr schwache Luminescenz | deutlich blau | schwach blau | deutlich blau | schwach blau | unmerkliche Luminescenz | |
| 8 | Weinbrand-Verschnitt | schwach blau | | stark blau | stärker blau als 3 | sehr schwach blau | stumpf | |

| | Bezeichnung | Fraktionen | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 9 | Deutscher Weinbrand-Verschnitt | stark blau | unmerkliche Luminescenz, fast stumpf | | | | | |
| 10 | Weinbrand-Verschnitt | schwach bläulich | | | stark blau | sehr schwach luminescierend | | |
| 11 | Weinbrand-Verschnitt | unmerkliche Luminescenz | | | bläulich | stark blau | Geringe Luminescenz | |
| 12 | (Verdächtiger, nach Kornbranntwein schmeckender) Weinbrand-Verschnitt | grünliche Luminescenz | schwach bläulich | stark blau | | schwach bläulich | Luminescenz stärker als bei 5 | schwach bläulich |
| 13 | Weinbrand-Verschnitt (mit Kornbranntweingeschmack) | sehr schwach bläulich | sehr schwach bläulich | stark blau | schwach bläulich | stumpf | | |
| 14 | Weinbrand-Verschnitt | schwach bläulich | | | stark blau | schwach bläulich mit einem rötlichen Stich | | |
| 15 | Weinkorn | stark blau | bläulich (schwächer als 1) | | schwächer als 1–3 | stumpf | | |
| 16 | Weinbrand-Verschnitt | fast stumpf | | | stark blau | sehr schwach bläulich | | |
| 17 | Weinbrand-Verschnitt | stark blau | fast stumpf | sehr schwach l. | fast stumpf | | | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 18 | Weinbrand-Verschnitt | schwach bläulich luminescierend | | stärker als 1—3 | schwach bläulich | |
| 19 | Weinbrand-Verschnitt (verdächtig!) | sehr schwach | fast stumpf | sehr schwach | fast stumpf | |
| 20 | Weinbrand-Verschnitt (verdächtig!) | schwach luminescierend | fast stumpf | | | |
| 21 | Weinbrand-Verschnitt | deutlich blau | schwach luminescierend | stumpf | | |
| 22 | Weinbrand-Verschnitt (verdächtig!) | schwach luminescierend | | stumpf | | |
| 23 | Weinbrand-Verschnitt | deutlich blau | schwach luminescierend | deutlich blau | stumpf | |
| 24 | Weinbrand-Verschnitt (verdächtig!) | deutlich blau | schwache Luminescenz | stumpf | | |
| 25 | Trinkbranntwein | In sämtlichen Fraktionen gleichmäßig bläulich luminescierend | | | | |
| 26 | Rum (S) | sehr schwach | stumpf | sehr schwach | sehr schwach | stumpf |
| 27 | Rum (W) | sehr schwach | stumpf | sehr schwach | sehr schwach | stumpf |
| 28 | Rum-Verschnitt | bläulich | schwache Luminescenz, ansteigend | merklich bläulich | stark blau | sehr schwach blau |

Einzelne Weinbrand-Verschnitte zeigten bereits in der 1. Fraktion ein deutlich blaues Leuchten. Ein Trinkbranntwein luminescierte in sämtlichen Fraktionen gleichmäßig bläulich. Ein Rum-Verschnitt verhielt sich ähnlich wie Weinbrand-Verschnitte.

Wenn auch die Reifsche Methode (Luminescierung der 4. und 5. Fraktion) keinen eindeutigen Beweis liefert, ob der betreffende Weinbrand unverfälscht ist, und es noch anderer Methoden bedarf, um seine Echtheit festzustellen, ist es doch wertvoll, gelegentlich der Micko-Destillation, die sowieso ausgeführt wird, die Beobachtung der Lumineszenzerscheinungen von Weinbränden und Weinbrand-Verschnitten unter der Quarzlampe vorzunehmen.

---

# Potentiometrische Titrationen von Sulfit und Sulfoxylat allein und in Gegenwart von Hyposulfit.

Von

**J. Löbering.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

[Eingegangen am 13. März 1935.]

Chromsäure oxydiert in schwach saurer Lösung Sulfit und Sulfoxylat ($Na_2SO_2$) zu Sulfat. Dabei wird das Chrom zum Chromo-Ion reduziert. Besser als durch den Farbumschlag von Grün in Blau ist der Endpunkt der Reaktion potentiometrisch festzustellen. Es wurden Methoden zur einwandfreien Bestimmung von Sulfit und Sulfoxylat allein, bezw. in Gegenwart von Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$) ausgearbeitet. Es ist möglich, Sulfit und Sulfoxylat in schwach saurer Lösung mit Bichromat zu oxydieren, ohne dabei Hyposulfit anzugreifen. Lediglich beim Erhitzen und nach längerem Stehen scheidet sich aus Hyposulfit Schwefel aus, der die Titrationen stört. Es muß deshalb bei nicht zu hoher Temperatur (nicht über 40°) und mit möglichst geringem Säurezusatz gearbeitet werden.

Als Indikatorelektrode wurde ein Platindrahtnetz verwendet. Die Anfangs-, Umschlags- und Endpotentiale der Lösungen wurden mit einem Capillarelektrometer als Nullinstrument nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode in der üblichen Weise gemessen. Als Stromquelle wurden 2 Nifezellen benutzt, die durch einen Widerstand von jeweils mindestens 1000 bis 1500 Ohm kurzgeschlossen wurden. Die späteren Titrationen wurden der Einfachheit halber unter Gegenschaltung des Umschlagpotentials ausgeführt.

### Sulfittitrationen.

Sowohl hier, als auch bei der Sulfoxylattitration kam es darauf an, die Lösung nicht zu stark anzusäuern, da sonst zu niedrige Werte er-

halten würden und außerdem infolge der Unbeständigkeit des Chromo-Ions das Potential nicht lang genug konstant bliebe.

Der Säurezusatz wurde deshalb bei einer Reihe von Titrationen variiert.

Zunächst wurde eine Natriumsulfitlösung hergestellt durch Auflösen von 6,303 *g* Natriumsulfit im Liter. (Natriumsulfit p. a. von Merck). Durch Titration mit einer 0,1 n-Jodlösung wurde der Gehalt an $Na_2SO_3$ zu 91,32% ermittelt. Die Bichromatlösung wurde hergestellt durch Auflösen von 4mal umkrystallisiertem Kaliumbichromat im Liter und mit einer 0,1 n-Lösung von arseniger Säure potentiometrisch titriert. Dabei ist für die Berechnung des Faktors zu beachten, daß das Chrom von arseniger Säure nur zum Chromi-Ion reduziert wird, nach der Gleichung:

$$2\ HCrO_4' + 3\ HAsO_2 + 8\ H^{\cdot} \rightleftarrows 3\ H_3AsO_4 + 2\ Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 2\ H_2O.$$

Man braucht also statt 10 *ccm* der Lösung von arseniger Säure nur 7,5. Verbraucht wurden 7,98 *ccm*; daraus wurde der Faktor zu 1,056 berechnet. Mit der gleichen arsenigen Säure war auch die Jodlösung eingestellt worden.

Die Reaktion Sulfit-Bichromat geht nach folgendem Schema vor sich:

$$2\ HSO_3' + HCrO_4' + H^{\cdot} \rightleftarrows 2\ SO_4'' + Cr^{\cdot\cdot} + 2\ H_2O$$

Es wurden immer 20 *ccm* der 0,1 n-Bichromatlösung vorgelegt und mit verschieden starker Schwefel-, bezw. Salzsäure auf 200 *ccm* verdünnt. In der Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

| Titration | Säurezusatz | Prozent $Na_2SO_3$ | Fehler |
|---|---|---|---|
| 1 | 20%ige $H_2SO_4$ | 84,01 | — 8% |
| 2 | 15 „ „ | 85,80 | — 6 „ |
| 3 | 10 „ „ | 84,05 | — 8 „ |
| 4 | 7 „ „ | 83,20 | — 9 „ |
| 5 | 5 „ „ | 89,51 | — 3 „ |
| 6 | 2 „ „ | 91,66 | + 0,4 „ |
| 7 | 2 „ HCl | 90,94 | — 0,4 „ |
| 8 | 2 „ „ | 91,12 | — 0,2 „ |
| 9 | 1 „ $H_2SO_4$ | 90,91 | — 0,5 „ |
| 10 | 1 „ HCl | 90,92 | — 0,5 „ |
| 11 | 1 „ HCl | 91,12 | — 0,2 „ |
| 12 | 0,5 „ $H_2SO_4$ | 91,39 | + 0,1 „ |

Bei den Titrationen von 6—12 wurden also im Mittel 90,89% $Na_2SO_3$, das sind 99,86% der Theorie bestimmt. Man kann außerdem sehen, daß 0,5%ige Säure schon genügt, um die Reaktion zu ermöglichen. Das Potential stellt sich hier allerdings noch etwas langsam ein. Am zweckmäßigsten ist es, mit 1—2%iger Säure zu arbeiten. Dabei hat man die

Wahl zwischen Salz- und Schwefelsäure. Nimmt man die Konzentration zu stark, so bekommt man einerseits zu geringe Werte, was gegebenenfalls auf Verflüchtigung von $SO_2$ zurückzuführen ist, andererseits wird anscheinend das Chromo-Ion sehr schnell wieder zu Chromi-Ion durch Luftsauerstoff oxydiert, was am Wiederansteigen des Endpotentials zu erkennen ist.

Die Anfangspotentiale steigen natürlich bei höherer Säurekonzentration. Für das Umschlagspotential kann man im Mittel 0,37 Volt annehmen. Der Verlauf einer Sulfittitration ist in folgenden zwei Kurven dargestellt.

In den Kurven 1 und 2 (Abb. 50 und 51) sind auf der Abszisse die *ccm*-Sulfitlösung und auf der Ordinate die Millivolt aufgetragen.

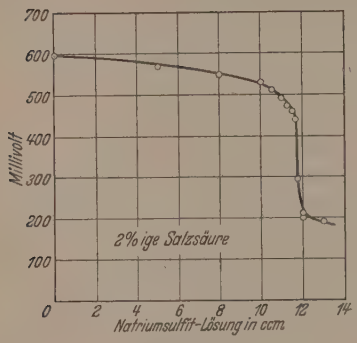



Abb. 50.

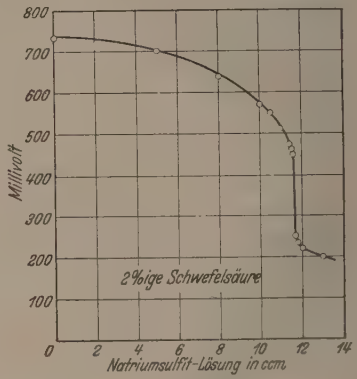



Abb. 51.

Zwischen 11,6 und 11,7 *ccm* liegt der Sprung. Kurve 1 bezieht sich auf salzsaure, Kurve 2 auf schwefelsaure Lösung. Man kann aus dem Vergleich der Kurven ersehen, daß bei Schwefelsäurezusatz der Sprung größer ist und daß das Anfangspotential etwas höher liegt. Die Endpotentiale sind praktisch gleich. Aus mehreren Titrationen wurde als Mittel für das Anfangs- und Umschlagspotential gefunden:

1. Mit 2%iger Salzsäure . . . . . $E_A = 0{,}73$ Volt; $E_U = 0{,}25$ Volt
2. Mit 2%iger Schwefelsäure . . . $E_A = 0{,}6$ Volt; $E_U = 0{,}28$ Volt.

Bei einer Zugabe von 0,02 *ccm* konnte meist noch ein Potentialsprung von 0,12 Volt beim Umschlagspunkt beobachtet werden. Der Unterschied von einem Normalpotential zum anderen ist 0,5 Volt.

Um zu prüfen, ob das Sulfit auch bei Gegenwart von Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$) titriert werden kann, wurden zunächst 3 Lösungen von 1,58 *g* $Na_2SO_3$ in 250 *ccm* Wasser hergestellt. Der Gehalt dieser Lösungen an $SO_2$ wurde durch Titration ermittelt, für die 100 *ccm* entnommen wurden.

In den restlichen 150 *ccm* wurden 0,75, 1,5, bezw. 3 *g* $Na_2S_2O_4$ gelöst und von diesen Lösungen wieder 3 Bestimmungen gemacht. Man erhielt so, bezogen auf Hyposulfit, 0,5, 1 und 2%ige Lösungen. Bei der letzten Lösung ist das Verhältnis Sulfit zu Hyposulfit ungefähr 1,8:3. Die Resultate sind nachstehend zusammengestellt Der Einfachheit halber sind zunächst die *ccm* verbrauchter Sulfitlösung angegeben. Als Vorlage wurden 20 *ccm* der anfangs verwendeten Bichromatlösung in 2%iger Schwefelsäure mit dem Faktor f = 1,056 benutzt.

| | A Titrationen von $SO_3''$ allein | B Titrationen nach Dazulösen (von 0,75 *g* $Na_2S_2O_4 = 0{,}5\%$) |
|---|---|---|
| Meßkolben I | 1. 23,16 | 1. 23,14 |
| | 2. 23,14 | 2. 23,08 |
| | 3. 23,14 | 3. 23,10 |
| | | (+ 1,5 *g* $Na_2S_2O_4 = 1\%$) |
| Meßkolben II | 1. 23,10 | 1. 22,98 |
| | 2. 23,08 | 2. 22,96 |
| | 3. 23,10 | 3. 22,96 |
| | | (+ 3 *g* $Na_2S_2O_4 = 2\%$) |
| Meßkolben III | 1. 23,18 | 1. 22,96 |
| | 2. 23,20 | 2. 22,98 |
| | 3. 23,16 | 3. 22,94 |

In Gegenwart von ½% $Na_2S_2O_4$ (d. h. das Verhältnis Sulfit: Hyposulfit ist ungefähr 1:1) ist die Differenz zur einfachen Sulfitlösung praktisch gleich Null. Titriert man Sulfit in 1—2%iger $Na_2S_2O_4$-Lösung, so bekommt man für Sulfit etwas höhere Werte. Die Differenz beträgt aber weniger als 1%. Es werden z. B. gefunden:

In Lösung I (Meßkolben I):
A Sulfit allein . . . . . 91,3%
B Sulfit neben 0,5% Hyposulfit . . . . . 91,1%
In Lösung II (Meßkolben II):
A Sulfit allein . . . . . 91,2%
B Sulfit neben 1% Hyposulfit . . . . . 90,6%
In Lösung III (Meßkolben III):
A Sulfit allein . . . . . 91,4%
B Sulfit neben 2% Hyposulfit . . . . . 90,6%.

Die Differenz beträgt 0,8%. Es ist also ohne weiteres möglich, in 0,1 n-Lösungen, die zu gleichen Teilen Natriumsulfit und Hyposulfit enthalten, das Sulfit mit Bichromat zu bestimmen. Die Säurekonzentration darf auch hier nicht über 2% genommen werden. Merkliche Mengen Schwefel sind während der Titration nicht ausgeschieden worden.

### II. Sulfoxylattiration.

Ganz analog der Sulfittitration verläuft die Sulfoxylatbestimmung.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,HSO_2' + HCrO_4' + H^{\cdot} \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot} + 2\,H_2SO_4$$

Auch hier ist es am günstigsten, mit nicht zu starken Säuren und bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten. Zur Titration wurde eine Lösung von Formaldehydnatriumsulfoxylat mit 2 Molekülen Wasser (Rongalit) verwendet. Es werden 0,963 *g* in 250 *ccm* aufgelöst. Das entspricht ungefähr einer 0,1 n-Lösung. Bei Vorlage von jedesmal 20 *ccm* Bichromatlösung mit dem bekannten Faktor und verschieden starker Salz-, bezw. Schwefelsäure wird von der Rongalitlösung verbraucht:

| | Säurezusatz | Rongalit-Lösung *ccm* | | Säurezusatz | Rongalit-Lösung *ccm* |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 10%ige $H_2SO_4$ | 18,8 | 7 | 2%ige $H_2SO_4$ | 21,10 |
| 2 | 5 „ „ | 19,2 | 8 | 2 „ HCl | 21,16 |
| 3 | 2 „ „ | 21,02 | 9 | 2 „ „ | 21,14 |
| 4 | 2 „ „ | 21,12 | 10 | 2 „ „ | 21,04 |
| 5 | 2 „ „ | 21,18 | 11 | 2 „ „ | 21,08 |
| 6 | 2 „ „ | 21,06 | 12 | 1 „ „ | 21,04 |

Im Mittel sind also bei den Titrationen 3 bis 12 21,10 *ccm* Rongalit-Lösung verbraucht worden. Korrigiert man mit dem Faktor der Bichromatlösung, so erhält man für 10 *ccm* 0,1 n-Lösung 9,99 *ccm* Rongalit-Lösung. Bei der vergleichsweisen Titration mit 0,1 n-Jodlösung wurden für 10 *ccm* 9,90 *ccm* verbraucht. Diese Resultate differieren um 0,9%. Die Rongalit-Lösung ist anscheinend nach der Bichromatoxydation etwas schwächer. Man kann daraus schließen, daß bei der Bichromattitration etwa im Rongalit als Verunreinigung vorhandenes Hyposulfit nicht mit oxydiert und nur der reine Gehalt an Sulfoxylat bestimmt wird. In den folgenden Kurven sind die Potentiale während einer Titration zusammengestellt:

In den Kurven 3 und 4 (Abb. 52 u. 53, S. 397) sind die *ccm* auf der Abszisse und die Potentiale auf der Ordinate aufgetragen. Man sieht deutlich, daß der Sprung größer wie bei der Sulfittitration ist. Die Größe des Potentialsprungs ist bei Salz- und Schwefelsäure ungefähr gleich. Als Anfangspotential für Bichromatlösung mit 1%iger Salzsäure sind im Mittel 0,55 Volt gemessen worden. Das Umschlagpotential ist — 0,03 Volt. Das Endpotential ist — 0,110 Volt. Bei 0,02 *ccm* Zugabe ist der Potentialsprung noch über 0,14 Volt. Die Differenz von einem Normalpotential zum anderen ist 0,66 Volt.

Bei dieser Titration ist noch zum Beweis, daß das Bichromat tatsächlich zum Chromosalz reduziert wird, folgendes beobachtet worden: ½ Stunde nach beendeter Titration (es war kein Überschuß an Sulfoxylat

in der Lösung) war das Endpotential wieder auf +0,29 Volt gestiegen. Es wurde nun angenommen, daß aus dem Chromosalz durch Luftoxydation Chromisalz entstanden war, unter der Annahme, daß dies quantitativ geschehen war, mußten zur rückläufigen Reduktion von $Cr^{\cdots}$ zu $Cr^{\cdot\cdot}$ 1,7 *ccm* der Sulfoxylatlösung verbraucht werden. Tatsächlich konnten 1,8 *ccm* zugegeben werden, um wieder ein Potential von —0,03 Volt zu erhalten. Nach abermaligem 4 Stunden langem Stehenlassen konnten nochmals 1,8 *ccm* Sulfoxylat zugegeben werden.

Wie bei der Sulfittitration wurden auch zum Sulfoxylat verschiedene Mengen Hyposulfit zugesetzt. Es wurden wieder 3 Lösungen von je 0,963 *g* Rongalit in 250 *ccm* Wasser hergestellt. Nach Verbrauch von 100 *ccm* zur $SO_2$-Bestimmung wurden in den restlichen 150 *ccm* noch je 0,75, 1,5 und 3 *g* Hyposulfit gelöst. Man bekam also wieder eine

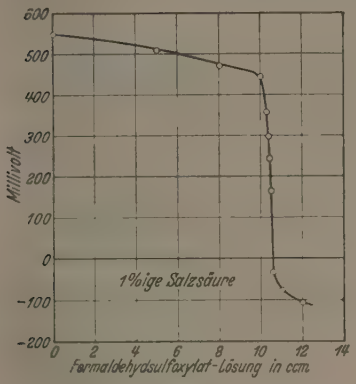



Abb. 52.

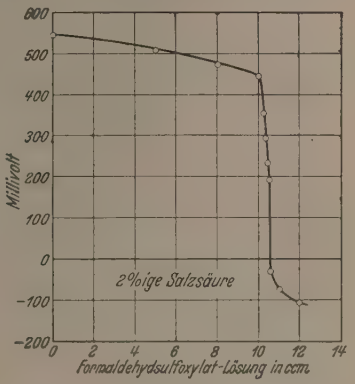



Abb. 53.

0,5, 1 und 2%ige $Na_2S_2O_4$-Lösung. Die Resultate waren ähnlich wie beim Sulfit.

| | A<br>Titration von Rongalit allein | B<br>Titration nach Dazulösen |
|---|---|---|
| | | von 0,75 *g* $Na_2S_2O_4$ = 0,5% |
| Meßkolben I | 1. 10,56 | 1. 10,54 |
| | 2. 10,54 | 2. 10,53 |
| | 3. 10,55 | 3. 10,54 |
| | | von 1,5 *g* $Na_2S_2O_4$ = 1% |
| Meßkolben II | 1. 10,57 | 1. 10,54 |
| | 2. 10,56 | 2. 10,53 |
| | 3. 10,56 | 3. 10,53 |
| | | von 3,0 *g* $Na_2S_2O_4$ = 2% |
| Meßkolben III | 1. 10,55 | 1. 10,49 |
| | 2. 10,54 | 2. 10,48 |
| | 3. 10,54 | 3. 10,49 |

Als Vorlage wurden 10 *ccm* der Bichromatlösung in 2%iger Salzsäure benutzt (f = 1,056). Es wird auch beim Rongalit in Gegenwart von Hyposulfit weniger Lösung zur Reduktion des Bichromats gebraucht. Immerhin liegen die Resultate innerhalb einer annehmbaren Fehlergrenze (—0,6%).

Die Titrationen sind ausgearbeitet worden, um für die Zerfallsbestimmung von Rongalit und Formaldehydbisulfit bei verschiedener H-Ionen-Konzentration verwendet zu werden.

---

# Maßanalytische Bestimmung des glycerinphosphorsauren Natriums nebst Bemerkungen über glycerinphosphorsaures Calcium.

Von

**S. Babitsch.**

Laboratorium für Wissenschaft und Forschung und kontrollanalytisches Laboratorium der Kiewer Filiale der allukrainischen Apothekenverwaltung. Wissenschaftlicher Leiter: J. Fijalkow.

[Eingegangen am 18. Januar 1935.]

1. Ein lösliches Bleisalz bewirkt in Lösungen von glycerinphosphorsauren Salzen einen weißen, in verdünnter Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag. Auf diese Reaktion läßt sich eine maßanalytische Bestimmung des glycerinphosphorsauren Natriums gründen, da die Fällung in hinreichend konzentrierten Lösungen in der Siedehitze quantitativ verläuft. Wenn man mit einer bekannten überschüßigen Menge einer Bleilösung bekannter Konzentration fällt, so kann man durch Rücktitration des Bleies in der Lösung die zur Fällung erforderliche Bleimenge ermitteln.

Man verwendet zweckmäßig eine 0,5 n-Bleilösung.

0,1—0,2 *g* von glycerinphosphorsaurem Natrium löst man in 20 bis 25 *ccm* Wasser auf. Man setzt der Lösung 5—10 *ccm* einer 0,5 n-Bleinitratlösung[1]) zu und kocht die Mischung 5—10 Minuten lang. Nach Abkühlung verdünnt man mit Wasser bis auf 50 *ccm* (nicht mehr), rührt sorgfältig um und filtriert.

In 25 *ccm* des Filtrats bestimmt man die Menge des ungebunden gebliebenen Bleinitrats. Dies läßt sich bequem und rasch nach N. A. Tananaeff[2]) ausführen.

Zu 25 *ccm* des Filtrats setzt man 5 Tropfen einer Phenolphthaleinlösung, erwärmt bis zum beginnenden Sieden und titriert mit einer 0,1 n-$Na_2CO_3$-Lösung bis zu einer deutlich bemerkbaren hellrosa Färbung.

[1]) Die 0,5 n-Lösung wird dargestellt, indem man genau 83,31 *g* $Pb(NO_3)_2$ in Wasser zu 1 *l* löst (unter der Annahme, daß man ein ganz reines Präparat hat). — [2]) Journ. Chem. Ind. (russ.) 947 (1931); diese Ztschrft. **99**, 18 (1934).

Dann erwärmt man wieder bis zu beginnendem Sieden. Falls die Färbung nicht verschwindet, ist die Titrierung beendet. Falls die Färbung verschwindet (infolge der Wechselwirkung zwischen $Na_2CO_3$ und dem durch den Niederschlag adsorbierten Bleinitrat), so setzt man noch 1—2 Tropfen Sodalösung bis zur Rosafärbung zu. 1 *ccm* einer 0,1 n-Bleinitratlösung entspricht 0,013508 *g* $C_3H_5(OH)_2 . PO_2(ONa)_2 + 3\,H_2O$ oder 0,010808 *g* wasserfreiem glycerinphosphorsauren Natrium.

Nach dieser Methode und auch, der Kontrolle halber, acidimetrisch wurden Analysen einer 1%igen Lösung von wasserfreiem glycerinphosphorsauren Natrium durchgeführt (siehe Tabelle).

Tabelle.

| Nr. | Angewendet wasserfreies glycerinphosphorsaures Natrium *g* | Bestimmung mit $Pb(NO_3)_2$: Verbrauch an 0,1 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung *ccm* | Bestimmung mit $Pb(NO_3)_2$: Gefunden wasserfreies glycerinphosphorsaures Natrium *g* | Acidimetrische Bestimmung: Verbrauch an 0,1 n-HCl-Lösung *ccm* | Acidimetrische Bestimmung: Gefunden wasserfreies glycerinphosphorsaures Natrium *g* | % | Anmerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,1003 | 9,26 | 0,10018 | — | — | 99,87 | Es wurden je 10 *ccm* von einer 1%igen Lösung von wasserfreiem glycerinphosphorsaurem Natrium genommen. |
| 2 | 0,1003 | 9,22 | 0,0996 | — | — | 99,3 | |
| 3 | 0,1003 | 9,24 | 0,0998 | — | — | 99,5 | |
| 4 | 0,1003 | 9,26 | 0,10018 | — | — | 99,87 | |
| 5 | 0,1003 | 9,26 | 0,10018 | — | — | 99,87 | |
| 6 | 0,1003 | 9,24 | 0,0998 | — | — | 99,5 | |
| 7 | 0,1003 | — | — | 4,65 | 0,1005 | 100,19 | |
| 8 | 0,1003 | — | — | 4,65 | 0,1005 | 100,19 | |
| 9 | 0,1003 | — | — | 4,63 | 0,10018 | 99,87 | |
| 10 | 0,1003 | — | — | 4,63 | 0,10018 | 99,87 | |
| 11 | 0,2006 | 18,5 | 0,1999 | — | — | 99,67 | 20 *ccm* einer 1%igen Lösung. |
| 12 | 0,2006 | 18,52 | 0,20036 | — | — | 99,87 | |
| 13 | 0,1003 + 0,1 sp. Natr. kakodyl. | 9,24 | 0,0998 | — | — | 99,5 | |

Das zur Lösung benutzte Präparat wurde vorher bei 130° getrocknet und die in ihm enthaltene $P_2O_5$-Menge nach Neumann bestimmt. In 10 *ccm* einer 1%igen Lösung wurde 0,1003 *g* wasserfreies glycerinphosphorsaures Natrium (auf $P_2O_5$ umgerechnet) statt der theoretisch errechneten Menge von 0,1000 *g* gefunden.

Die Resultate der Bestimmungen von glycerinphosphorsaurem

Natrium mittels Bleinitrats stimmen gut untereinander überein und fallen mit den Werten der acidimetrischen Bestimmungen zusammen.

Die quantitative Bestimmung von glycerinphosphorsaurem Natrium wurde auch in einem Gemenge mit Natriumkakodylat ausgeführt[1]) (siehe Tabelle S. 399, Versuch 13). Das Natriumkakodylat kann mit Bleisalz aus der heißen Lösung nicht gefällt werden.

2. Nach dieser Methode wurde auch die quantitative Bestimmung von glycerinphosphorsaurem Calcium vorgenommen, jedoch wird dasselbe unter den angegebenen Bedingungen nicht restlos niedergeschlagen.

So wurden z. B. zum Titrieren von 10 *ccm* einer 1%igen Lösung von glycerinphosphorsaurem Calcium 4,35 *ccm*, 4,4 *ccm* und 4,38 *ccm* einer 0,1 n-HCl-Lösung verbraucht (als Indikator diente Methylorange). Zum Fällen des glycerinphophorsauren Calciums aus 10 *ccm* einer 1%igen Lösung waren 7,2 *ccm*, bezw. 7,3 *ccm* und 7,25 *ccm* einer 0,1 n-Bleinitratlösung erforderlich statt der theoretisch berechneten 8,76 *ccm*. Die Calcium-Ionen werden auch nicht restlos in Form von Calciumoxalat niedergeschlagen. 10 *ccm* einer 1%igen Lösung von glycerinphosphorsaurem Calcium wurden mit Ammoniumchloridlösung versetzt, die Mischung wurde bis zum Sieden erhitzt und die Calcium-Ionen wurden durch eine siedende Ammoniumoxalatlösung gefällt. Dann wurde die Mischung 4—6 Stunden stehengelassen, der krystallinische Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und nach Zusatz von warmer verdünnter Schwefelsäure und 200—300 *ccm* heißen Wassers mit einer 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert. In diesem Fall wurden zur Bindung der Calcium-Ionen nicht mehr als 7,6 *ccm* einer 0,1 n-Oxalsäurelösung statt der theoretisch berechneten 8,76 *ccm* verbraucht. Nach Fällung der Calcium-Ionen durch Ammoniumoxalat wurde das Filtrat eingedampft, der trockene Rückstand verbrannt und geglüht. Nach Lösung in Salzsäure und nach weiterem Zusatz einer Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion wurden in der Mischung mittels Ammoniumoxalats noch Calcium-Ionen gefunden.

Zur Bestimmung des gesamten Calciums wurden 0,1—0,2 *g* glycerinphosphorsaures Calcium in einen Kolben nach Kjeldahl gebracht und mit rauchender Salpetersäure versetzt; der Kolben wurde samt Inhalt auf dem Drahtnetz auf offener Flamme so lange erhitzt, bis keine rotbraunen Dämpfe mehr auftraten. Der erhaltenen Lösung wurde salpetersaures Ammonium und ein kleiner Überschuß von molybdänsaurem Ammonium zugefügt. Dann wurde die Mischung bis zum beginnenden Sieden erhitzt und auf diese Weise die Phosphorsäure ausgefällt. Die Calcium-Ionen wurden im Filtrat mittels der Oxalat-Methode quantitativ bestimmt.

[1]) Glycerinphosphorsaures Natrium wird bei Anwesenheit anderer Salze und Säuren nicht restlos gefällt.

Zur Bindung der Calcium-Ionen in 0,1018 *g* glycerinphosphorsaurem Calcium wurden 9 *ccm* einer 0,1 n-Oxalsäurelösung statt der theoretisch berechneten 8,92 *ccm* verbraucht.

Auf diese Weise erforderte in letzterem Fall die Bindung der Calcium-Ionen mehr Oxalsäure als bei direkter Fällung aus einer wäßrigen Lösung von glycerinphosphorsaurem Calcium. Aus dem letzten Versuch folgt, daß ein Teil des Calciums sich im Glycerophosphat nicht im Ionenzustande befindet und deshalb keine $C_2O_4''$-Ionen gefällt werden; sie werden erst nach Mineralisation und Entfernung der Phosphorsäure gefällt. Die Tatsache, daß bei der acidimetrischen Titrierung die theoretisch berechnete Menge Salzsäure verbraucht wird, spricht dafür, daß das in alkalischem Medium durch Oxalat nicht auszufällende Calcium unter Einwirkung von HCl dennoch $CaCl_2$ bildet.

Vielleicht läßt sich diese Erscheinung dadurch erklären, daß das Calcium in glycerinphosphorsaurem Calcium teilweise auch den Wasserstoff in den Hydroxyl-Alkohol-Gruppen des Glycerins unter Bildung von Glyceraten substituiert.

Die Fähigkeit des Glycerins, mit Metalloxyden Glycerate zu bilden, ist schon lange bekannt. In der Literatur[1]) finden sich Angaben über die Existenz von Calciumglyceraten, die sich bei Wechselwirkung von $Ca(OH)_2$ und Glycerin bilden.

Als ein Beweis für diese Tatsache dient die Arbeit von W. Herz und M. Knoch[2]), die gezeigt haben, daß die Löslichkeit von $Ca(OH)_2$ in wäßrigen Glycerinmischungen mit der Konzentration des Glycerins stark steigt. Analoge Bedingungen sind auch bei Darstellung von glycerinphosphorsaurem Calcium (Einwirkung von $Ca(OH)_2$ oder von $CaCO_3$ auf Glycerinphosphorsäure) vorhanden.

## Zusammenfassung.

1. Glycerinphosphorsaures Natrium kann durch Fällen mit Bleinitrat und darauffolgende Titrierung des Restes von $Pb(NO_3)_2$ quantitativ bestimmt werden.

2. Die quantitative Bestimmung von Natriumglycerophosphat ist auch in Mischungen mit Natriumkakodylat, wo acidimetrisches Titrieren ausgeschlossen ist, ausführbar.

---

[1]) W. Herz und M. Knoch, Ztschrft. f. anorg. Chem. **45**, 262 (1905). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **46**, 193 (1905).

# Eine Methode zur colorimetrischen Bestimmung der Salpetersäure und der Nitrate.

Von

**R. Cernătescu und E. Gheller.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Universität Jassy.

[Eingegangen am 22. Februar 1935.]

D. Buznea und R. Cernătescu[1]) haben vor einigen Jahren eine empfindliche Reaktion zum qualitativen Nachweis von Nitrat-Ion angegeben, die in der Rotfärbung besteht, welche durch eine Lösung von m-Diaminophenol in konz. Schwefelsäure oder Salzsäure hervorgerufen wird[2]).

Auf diese Reaktion haben wir eine mikrocolorimetrische Methode zur Nitrat-Ion-Bestimmung gegründet Bei dem zu diesem Zweck ausgeführten Studium der Reaktion fanden wir, daß außer der bereits bekannten Tatsache, daß Oxydationsmittel, sowie Halogenwasserstoffsäuren störend wirken, auch die Gegenwart von Eisen und kleinen Mengen von Nitrit stört. Ferroverbindungen zerstören durch Reduktionswirkung die für die Reaktion charakteristische Färbung, Ferrisalze geben (als Oxydationsmittel), auch ohne daß Nitrat-Ion zugegen ist, (und zwar nicht nur das Ferrichlorid, sondern auch andere Ferrisalze) Rotfärbung.

Nitrit bewirkt in kleinen Mengen auch eine Rotfärbung, während größere Mengen eine Gelbfärbung hervorrufen. Man muß deshalb anwesendes Nitrit durch Harnstoff und verdünnte Schwefelsäure entfernen. Die dabei entstehenden Gase $CO_2$ und N kann man durch Kochen austreiben ohne die Nitratbestimmung zu beeinträchtigen Wir haben uns durch besondere Versuche davon überzeugt, daß zwei gleiche Nitratlösungen, von denen in der einen ein $CO_2$-Strom erzeugt wurde, unter sonst gleichen Umständen dieselbe Farbintensität mit dem Reagens zeigten.

Die Genauigkeit der $NO_3'$-Bestimmung ist unabhängig von den anwesenden Kationen. Lösungen von $NaNO_3$, $NH_4NO_3$, $Cd(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ mit gleichem Gehalt an $NO_3'$ geben unter sonst gleichen Bedingungen die gleiche Farbtiefe mit dem Reagens.

Von wesentlicher Bedeutung für die Anwendung der Reaktion zu colorimetrischen Zwecken ist die Tatsache, daß die Farbtiefe nicht allein von der Menge der Reagenslösung und der absoluten Menge des vorhandenen $NO_3$-Ions abhängt, sondern auch von dem Volumen der Lösung, in welchem sich dieses befindet. Das geht aus folgenden Versuchen hervor:

---

[1]) Ann. scient Univ. Jassy **14**, 302 (1926). — [2]) Sie erlaubt noch 0,006 *mg* $NO_3'$ in 1 *ccm* nachzuweisen; störende Halogene fällt man mit $Ag_2SO_4$.

In drei gleiche Glasröhren (von gleichem Durchmesser) gaben wir:

| | Reagens *ccm* | Lösung von 0,01 *g* $NO_3'/l$ *ccm* | Lösung von 0,1 *g* $NO_3'/l$ *ccm* |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 0,5 | — |
| 2 | 2 | — | 0,1 |
| 3 | 2 | — | 0,2 |

Die Färbung bei 2 und 3 war trotz größerer absoluter Menge von $NO_3'$ schwächer als bei 1. Als wir aber zu 2 noch 0,4 und zu 3 noch 0,3 *ccm* zusetzten, also die Lösungsvolumina dem Volumen bei 1 gleichmachten, wurde die Intensität der Farbe stärker und übertraf die von Versuch 1.

Analoge Versuche haben wir mit Lösungen verschiedener Konzentration: 0,01, 0,1, 0,35, 0,6 und 2 *g* $NO_3'/l$ ausgeführt und in allen Fällen mit 0,1 *ccm* und 0,4 *ccm* Wasser auf 2 *ccm* Reagens stärkere Färbungen erhalten als mit 0,1 *ccm* der Lösungen allein. Es gibt deshalb ein optimales Verhältnis zwischen dem Volumen des Reagenses und dem der zu prüfenden Lösung. Zu dessen Ermittlung haben wir in mehrere Glasröhren von gleichem Durchmesser dieselbe Menge Reagens (dessen Zusammensetzung siehe unten) und dieselbe Menge $NO_3'$-Lösung gegeben und dann steigende Mengen destilliertes Wasser dazugefügt. Das Ergebnis zeigt nachstehende Tabelle.

| | Reagens *ccm* | Lösung von 0,1 *g* $NO_3/l$ *ccm* | Dest. Wasser *ccm* | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 0,1 | — | Die Intensität wächst |
| 2 | 2 | 0,1 | 0,1 | |
| 3 | 2 | 0,1 | 0,2 | |
| 4 | 2 | 0,1 | 0,3 | |
| 5 | 2 | 0,1 | 0,4 | Maximum |
| 6 | 2 | 0,1 | 0,5 | Die Intensität fällt |
| 7 | 2 | 0,1 | 0,6 | |

Bei Wiederholung der Versuche mit Lösungen der oben angegebenen anderen Konzentrationen zeigte sich ebenso, daß man die günstigste Farbenintensität erhält, wenn das Volumenverhältnis Reagens: Lösung 4:1 ist.

Aus diesen Versuchen ergibt sich auch, daß das Verfahren noch bei $NO_3'$-Mengen von 2 *g*/*l* trotz der intensiven Färbung anwendbar ist. Wir haben das aber nicht weiter verfolgt, weil dies über den Rahmen einer mikrocolorimetrischen Bestimmung hinausgeht.

Zur Ausführung der Bestimmung bedarf man einer colorimetrischen Skala, von der man aber jeweils immer nur einige Glieder frisch herzustellen braucht.

Es sind erforderlich:

1. Das Reagens. Zu 100 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) fügt man allmählich 0,5 *g* Diaminophenolchlorhydrat und wartet, bis der Geruch nach Salzsäure völlig verschwunden ist. Da aber immer noch Spuren von Salzsäure zurückbleiben, muß man jeweils zu der zu untersuchenden Probe und zu den Vergleichslösungen das gleiche Reagens benutzen.

| | Lösung *ccm* | Dest. Wasser *ccm* | $\gamma$ $NO_3'$ in 1 *ccm* | Differenz $\gamma$ $NO_3'$ | | Lösung *ccm* | Dest. Wasser *ccm* | $\gamma$ $NO_3'$ in 1 *ccm* | Differenz $\gamma$ $NO_3'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,1 **a** | 0,9 | 0,5 | 0,1 | 34 | 0,55 **d** | 0,45 | 55 | 2,5 |
| 2 | 0,3 „ | 0,7 | 1,5 | „ | 35 | 0,575 „ | 0,425 | 57,5 | „ |
| 3 | 0,5 „ | 0,5 | 2,5 | „ | 36 | 0,6 „ | 0,4 | 60 | „ |
| 4 | 0,7 „ | 0,3 | 3,5 | „ | 37 | 0,625 „ | 0,375 | 62,5 | „ |
| 5 | 0,9 „ | 0,1 | 4,5 | 0,5 | 38 | 0,65 „ | 0,35 | 65 | „ |
| 6 | 1 — „ | — | 5 | „ | 39 | 0,675 „ | 0,325 | 67,5 | „ |
| 7 | 0,55 **b** | 0,45 | 5,5 | „ | 40 | 0,7 „ | 0,3 | 70 | „ |
| 8 | 0,6 „ | 0,4 | 6 | „ | 41 | 0,725 „ | 0,275 | 72,5 | „ |
| 9 | 0,65 „ | 0,35 | 6,5 | „ | 42 | 0,75 „ | 0,25 | 75 | „ |
| 10 | 0,7 „ | 0,3 | 7 | „ | 43 | 0,775 „ | 0,225 | 77,5 | „ |
| 11 | 0,75 „ | 0,35 | 7,5 | „ | 44 | 0,8 „ | 0,2 | 80 | „ |
| 12 | 0,8 „ | 0,2 | 8 | „ | 45 | 0,825 „ | 0,175 | 82,5 | „ |
| 13 | 0,85 „ | 0,15 | 8,5 | „ | 46 | 0,85 „ | 0,15 | 85 | „ |
| 14 | 0,9 „ | 0,1 | 9 | „ | 47 | 0,875 „ | 0,125 | 87,5 | „ |
| 15 | 0,95 „ | 0,05 | 9,5 | „ | 48 | 0,9 „ | 0,1 | 90 | „ |
| 16 | 1 — „ | — | 10 | 2,5 | 49 | 0,925 „ | 0,075 | 92,5 | „ |
| 17 | 0,25 **c** | 0,75 | 12,5 | „ | 50 | 0,95 „ | 0,05 | 95 | „ |
| 18 | 0,3 „ | 0,7 | 15 | „ | 51 | 0,975 „ | 0,025 | 97,5 | „ |
| 19 | 0,35 „ | 0,65 | 17,5 | „ | 52 | 1 — „ | — | 100 | 1,25 |
| 20 | 0,4 „ | 0,6 | 20 | „ | 53 | 0,675 **e** | 0,325 | 101,25 | 3,75 |
| 21 | 0,45 „ | 0,55 | 22,5 | „ | 54 | 0,7 „ | 0,3 | 105 | „ |
| 22 | 0,5 „ | 0,5 | 25 | „ | 55 | 0,725 „ | 0,275 | 108,75 | „ |
| 23 | 0,55 „ | 0,45 | 27,5 | „ | 56 | 0,75 „ | 0,25 | 112,50 | „ |
| 24 | 0,6 „ | 0,4 | 30 | „ | 57 | 0,775 „ | 0,225 | 116,25 | „ |
| 25 | 0,65 „ | 0,35 | 32,5 | „ | 58 | 0,8 „ | 0,2 | 120 | „ |
| 26 | 0,7 „ | 0,3 | 35 | „ | 59 | 0,825 „ | 0,175 | 123,75 | „ |
| 27 | 0,75 „ | 0,25 | 37,5 | „ | 60 | 0,85 „ | 0,15 | 127,50 | „ |
| 28 | 0,8 „ | 0,2 | 40 | „ | 61 | 0,875 „ | 0,125 | 131,25 | „ |
| 29 | 0,85 „ | 0,15 | 42,5 | „ | 62 | 0,9 „ | 0,1 | 135 | „ |
| 30 | 0,9 „ | 0,1 | 45 | „ | 63 | 0,925 „ | 0,075 | 138,75 | „ |
| 31 | 0,95 „ | 0,05 | 47,5 | „ | 64 | 0,95 „ | 0,05 | 142,5 | „ |
| 32 | 1 — „ | — | 50 | „ | 65 | 0,975 „ | 0,025 | 146,25 | „ |
| 33 | 0,525 **d** | 0,475 | 52,5 | „ | 66 | 1 — „ | — | 150 | „ |

2. 5 Lösungen von Natriumnitrat mit folgenden Gehalten an $NO_3'$: a) 0,005 *g/l*, b) 0,01 *g/l*, c) 0,05 *g/l*, d) 0,1 *g/l*, e) 0,15 *g/l*. Diese werden hergestellt aus reiner Stammlösung, zu deren Bereitung 1,3710 *g* $NaNO_3$ zu 1 *l* gelöst werden. Von ihr bringt man in je einen Litermeßkolben 5, 10, 50, 100 und 150 *ccm* und füllt zur Marke auf.

Durch Zusammenbringen von je 4 *ccm* Reagens, bestimmten Mengen der Lösungen a—e und entsprechenden Mengen Wasser ergibt sich eine Vergleichsskala, die auf S. 404 vollständig wiedergegeben ist.

3. Die Glasröhren für die Skala müssen denselben Durchmesser haben und mit Glasstöpsel versehen sein. Selbstredend müssen die Glasröhren vor der Benutzung gut gewaschen und getrocknet werden.

Bei der Betrachtung dieser colorimetrischen Skala ersieht man, daß bis zu Nr. 5 die Skaladifferenz 1 $\gamma$ ist, von 5—16 ist sie 0,5 $\gamma$, von 16—53 ist sie 2,5 und dann bis zum Ende der Skala ist die Skaladifferenz 3,75 $\gamma$.

Über die Möglichkeit, in der Skala gute Beobachtungen zu machen, bemerken wir, daß von 1—16 die Farbunterschiede schwach, aber sichtbar sind. In dem Maße, in dem man in der Skala vorschreitet, wird der Farbunterschied sehr deutlich, und bietet hinsichtlich der Empfindlichkeit den besten Teil der Skala.

Es ist daher nötig, bei Anwendung dieser Methode durch Konzentration oder Verdünnung die zu untersuchende Lösung in eine Konzentration zu bringen, die in dem Teil Nr. 16 bis 53 liegt, wo die Differenz 0,0000025 *g* beträgt und eine sehr gute Empfindlichkeit vorhanden ist.

Was die Exaktheit der Methode anbetrifft, bemerken wir, daß die Grenze der absoluten Fehler zwischen 0 und 1,25 $\gamma$ liegt, denn wenn man in der Glasröhre mit der zu untersuchenden Lösung eine Nuance beobachtet, die nicht gleich ist (oder gleich zu sein scheint) mit zwei nebenstehenden Proben der Skala, so hat man eine Konzentration zwischen diesen beiden Punkten der Skala.

Weiter weisen wir darauf hin, daß, wenn die Konzentration der Probe dem oberen Teil der Skala entspricht, der relative Fehler deshalb kleiner sein wird, weil der absolute Fehler sich auf eine größere Menge bezieht; so macht ein absoluter Fehler von 1,25 $\gamma$ bei der Skalalösung Nr. 16 10 $\gamma = 12\%$ aus, während bei Skala Nr. 52 ein Fehler von 100 $\gamma$ nur 1,2 % entspricht.

## Arbeitsvorschrift.

Die zu untersuchende Lösung muß darauf geprüft werden, ob sie frei von störenden Stoffen ist, anderenfalls müssen diese nach bekannten Methoden entfernt werden, z. B. Halogene durch Silbersulfat[1]).

[1]) M. J. Murray und A. W. Arens, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 58 (1934); vergl. diese Ztschrft. 98, 135 (1934).

Man macht dann einen Vorversuch durch Vergleichung mit frisch hergestellten Lösungen der Skala Nr. 6, 16, 32, 42, 52 und 66 und bringt, wenn nötig, durch Konzentrieren oder Verdünnen die zu untersuchende Lösung auf eine zur exakten Vergleichung geeignete Konzentration.

Dann stellt man sich für die eigentliche Untersuchung die erforderlichen Vergleichslösungen der Skala aus dem Konzentrationsbereich her, dem die Lösung nun ungefähr entspricht, und nimmt nun die endgültige Bestimmung vor.

Die Farbvergleichung muß sofort nach Herstellung der entsprechenden Mischungen vorgenommen werden, da die Farbe allmählich verblaßt. Das ist vielleicht auf die Abkühlung zurückzuführen[1]).

Versuche, durch Wiedererwärmen der abgeblaßten Mischungen den alten Farbton wiederherzustellen, lieferten keine günstigen Ergebnisse.

---

# Über die volumetrische Bestimmung von Beryllium und Silicium in Lösungen ihrer komplexen Fluoride.

Von

**J. A. Tschernichow** und **Eugenie J. Guldina**[2]).

[Eingegangen am 20. März 1935.]

Victoria M. Zwenigorodskaja und Antonia A. Gaigerowa[3]) haben jüngst ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Beryllium in neutralen Natrium-Berylliumfluorid enthaltenden Lösungen vorgeschlagen. Die angeführten Verfasser setzen der neutralen, das komplexe Salz $Na_2BeF_4$ enthaltenden Lösung überschüssiges Calciumchlorid zu, was unter den Titrationsbedingungen Dissoziation der komplexen Verbindung unter Bildung der leicht hydrolysierbaren einfachen Salze begünstigt. Diese letzteren werden wie üblich alkalimetrisch in Gegenwart von Phenolphthalein entsprechend den Gleichungen

$$Be^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Be(OH)_2$$

$$\text{oder } BeCl_2 + 2\,NaOH = Be(OH)_2 + 2\,NaCl \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

titriert. Das Verfahren eignet sich nach den Angaben der genannten Verfasser nur für neutrale Lösungen, und zwar in Abwesenheit von Silicofluoriden, die bekanntlich ebenfalls mit Alkali titriert werden können.

Zweck der vorliegenden Arbeit war das Auffinden von Bedingungen, unter denen es möglich wäre, dieses Verfahren auch für saure Lösungen und auch in Gegenwart von Silicofluoriden nutzbar zu machen.

---

[1]) Vergl. I. M. Korenman, diese Ztschrft. **88**, 249 (1932); **93**, 438 (1933). — [2]) Aus dem russischen Manuskript übersetzt von E. Kronmann, Moskau. — [3]) Diese Ztschrft. **97**, 327 (1934).

Die Hydrolyse des Natriumsilicofluorids in wäßriger Lösung verläuft bekanntlich entsprechend der nachstehenden Gleichung:

$$Na_2SiF_6 + 3\,H_2O = H_2SiO_3 + 2\,NaF + 4\,HF \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Das dieser Gleichung entsprechende Gleichgewicht wird durch die Dissoziationskonstante von $Na_2SiF_6$ bestimmt. Infolge dieser Reaktion liegt in der Lösung bei Anwesenheit von Fluor-Ionen immer eine bestimmte Menge freier Flußsäure vor. Da die letztere bekanntlich nur schwach dissoziiert, so wird sie durch die Pufferwirkung von Fluornatrium stark beeinflußt. Nach W. D. Treadwell und W. König[1]) ist für eine bei 26,4° gesättigte Lösung von $Na_2SiF_6$ $p_H = 3{,}22$, d. h. die Lösung reagiert gegen Methylorange neutral, nahe zum sauren Gebiet.

Das Bild ändert sich aber wesentlich im Falle der Anwesenheit von überschüssigem Calciumchlorid. Die Calcium-Ionen binden die Fluor-Ionen unter Bildung von schwerlöslichem Calciumfluorid, wodurch das Gleichgewicht gestört und die Reaktion von links nach rechts verschoben wird. Gleichzeitig schwächt das Calcium infolge Bindung der Fluor-Ionen deren Pufferwirkung auf die Flußsäure. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung steigt also und die Lösung beginnt gegen Methylorange sauer zu reagieren. Beim Zusatz von überschüssigem Calciumchlorid zu einer (beispielweise) 0,025 m-Lösung von $Na_2SiF_6$ wird $p_H < 1$, d. h. die Reaktion verläuft beinahe vollständig von links nach rechts nach der Gleichung

$$[SiF_6]'' + 3\,Ca^{\cdot\cdot} + 3\,H_2O = 3\,CaF_2 + H_2SiO_3 + 4\,H^{\cdot} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Das komplexe Berylliumnatriumfluorid verhält sich in wäßriger Lösung ganz ähnlich, und zwar spaltet es sich hydrolytisch entsprechend der Gleichung

$$Na_2BeF_4 + 2\,H_2O = Be(OH)_2 + 2\,NaF + 2\,HF \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Nach P. C. Ray und P. B. Sarkar[2]) ist das komplexe Ion $BeF_4''$ sehr stabil und dissoziiert nur ganz unmerklich. Infolgedessen ist die Menge der sich infolge von Hydrolyse bildenden freien Flußsäure bedeutend geringer als bei der Hydrolyse von Silicofluoriden; unter diesen Umständen bleibt die Lösung von $Na_2BeF_4$, von $Na_2SiF_6$ abweichend, auch nach dem Zusatz von $CaCl_2$ neutral. Daraus folgt also, daß für das Verhalten der neutralen $Na_2BeF_4$-Lösung gegen Methylorange nach dem Zusatz von überschüssigem Calciumchlorid die An- oder Abwesenheit von Silicofloriden maßgebend ist.

Wenn ferner einer Lösung, die sowohl $Na_2BeF_4$ als auch $Na_2SiF_6$ und überschüssiges Calciumchlorid enthält, Alkali bis zum Farbenumschlag von Methylorange zugesetzt wird, kann das gesamte Silico-

[1]) Helv. Chimica Acta **16**, 1201, 1205 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 45 (1935). — [2]) Nature **124**, 481 (1929); Journ. Indian Chem. Soc. **6**, 987 (1929).

fluorid unter Bildung eines $SiO_2$-Sols oder -Gels der nachstehenden Gleichung entsprechend beseitigt werden

$$[SiF_6]'' + 3\,Ca^{..} + 4\,(OH)' = Si(OH)_4 + 3\,CaF_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Zu diesem Zeitpunkt wird die Lösung nur $Na_2BeF_4$ enthalten, der Berylliumgehalt kann daher durch weitere Titration mit Alkali gegen Phenolphthalein bestimmt werden, wie dies in der anfangs zitierten Arbeit der Fall ist. Die für die erste Titration in Gegenwart von Methylorange verbrauchte Menge Alkali ist demgegenüber dem Gehalt an Natriumsilicofluorid äquivalent. Das Verfahren ermöglicht es also, unter Verwendung von zwei Indikatoren, die nebeneinander in Form ihrer komplexen Fluoride in Lösung vorliegenden Mengen von Silicium und Beryllium gleichzeitig zu bestimmen.

Es ist zu bemerken, daß eine Reihe von Forschern empfiehlt, die Silicofluoride in Anwesenheit von $CaCl_2$ gegen Indikatoren mit höherem $p_H$-Wert zu titrieren. So benutzt z. B. I. Tananaeff[1]) Phenolrot ($p_H$ =6,8—8,0), W. D. Treadwell und W. König schlagen Bromkresolpurpur ($p_H$ =5,2—6,8) vor und L. Schucht und W. Möller[2]) — für die Titration von freier Kieselfluorwasserstoffsäure — Methylorange ($p_H$ = 3,1—4,4), für deren Salze hingegen Phenolphthalein ($p_H$ = 8,2—10), was übrigens nicht ganz verständlich erscheint, da die Reaktion zwischen Kieselfluorwasserstoffsäure und Natriumhydroxyd unter Zwischenbildung von Natriumsilicofluorid verläuft. W. D. Treadwell und W. König[3]) haben Natriumsilicofluorid potentiometrisch titriert, wobei der Potentialsprung der $p_H$-Änderung von 3,43 zu 7,52 entsprach; folglich kann also Natriumsilicofluorid in Gegenwart eines beliebigen Indikators titriert werden, dessen Farbenumschlag in diesem $p_H$-Bereiche eintritt.

Unseren Beobachtungen gemäß verläuft die Titration von Silicofluoriden in Gegenwart von $CaCl_2$ und von verschiedenen Indikatoren, deren Farbenumschläge in einem solchen $p_H$-Bereiche liegen, ohne merkliche Unterschiede. So beträgt die Differenz zwischen dem Alkaliverbrauch bei der Titration von Natriumsilicofluorid in Gegenwart von Methylorange einerseits und von Methylrot oder Bromkresolpurpur andererseits, jeweils weniger als 0,1 *ccm*, ganz unabhängig von der Konzentration der Lauge, wie dies aus der Tab. I (S. 409) zu ersehen ist.

Titration bis zu einem höheren $p_H$-Wert, z. B. bis zum Farbenumschlag von Phenolphthalein ergibt hingegen einen wesentlichen Unterschied, etwa 1 *ccm*. Hier macht sich anscheinend schon der Einfluß der Kieselsäure bemerkbar. Wenn aber nach der Titration von $Na_2SiF_6$ in Anwesenheit von Methylorange die ausgefällte Kieselsäure abfiltriert wird,

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **5**, 834 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 218 (1934). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 3693 (1906); vergl. diese Ztschrft. **46**, 449 (1907). — [3]) a. a. O.

reichen 0,05—0,1 *ccm* Lauge aus, um den Farbenumschlag von Phenolphthalein im Filtrat herbeizuführen.

Tabelle I.

| Vers.-Nr. | Verbrauch an 0,5 n-Natronlauge in *ccm* | | Verbrauch an 0,1 n-Natronlauge in *ccm* | |
|---|---|---|---|---|
| | Methylorange | Methylrot | Methylorange | Methylrot |
| 1 | 4,40 | 4,40 | 11,60 | 11,60 |
| 2 | 9,80 | 9,80 | 11,20 | 11,20 |
| 3 | 10,00 | 10,05 | 21,25 | 21,30 |
| 4 | 10,45 | 10,45 | 20,90 | 20,95 |
| 5 | 10,35 | 10,40 | 20,20 | 20,30 |
| 6 | 20,70 | 20,70 | 20,80 | 20,90 |

Bei der Bestimmung von Natriumsilicofluorid neben Beryllium ist es bedeutend bequemer, für die Titration von Silicofluorid Methylorange zu verwenden, da bei höherem $p_H$-Wert auch das Beryllium z. T. mittitriert werden kann. Die Titrationsergebnisse in Gegenwart von Methylorange stimmen ausreichend genau mit den bei Gewichtsbestimmungen erhaltenen Werten überein, wie dies aus Tab. II zu ersehen ist.

Tabelle II.

| Vers.-Nr. | $Na_2SiF_6$ gewichtsanalytisch[1]) % | $Na_2SiF_6$ volumetr. in Gegenw. v. Methylorange | Vers.-Nr. | $Na_2SiF_6$ gewichtsanalytisch % | $Na_2SiF_6$ volumetr. in Gegenw. v. Methylorange |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 95,30 | 95,40 | 6 | 93,50 | 95,44 |
| 2 | 96,00 | 96,07 | 7 | 94,08 | 94,15 |
| 3 | 92,62 | 92,78 | 8 | 92,00 | 92,33 |
| 4 | 96,10 | 96,07 | 9 | 88,57 | 88,99 |
| 5 | 95,30 | 95,40 | 10 | 91,50 | 93,00 |

Da bei der Titration von Natriumsilicofluorid von dem Farbenumschlag von Methylorange bis zu demjenigen von Phenolphthalein noch eine bestimmte Menge Lauge verbraucht wird, können beim nachträglichen Bestimmen des Berylliums die Ergebnisse etwas zu hoch ausfallen. Bei kleinen Mengen Natriumsilicofluorid wird dies nicht beobachtet, da aller Wahrscheinlichkeit nach hier eine gemeinsame Koagulation der entgegengesetzt geladenen Teilchen von $Be(OH)_2$ und $Si(OH)_4$ stattfindet. Die ersteren sind bekanntlich positiv, die letzteren negativ geladen.

[1]) Durch Eindampfen mit Salz- und Borsäure.

Wenn der Gehalt an Natriumsilicofluorid die in Tab. III angeführten Mengen übertrifft, wird die Berylliummenge in der Tat ein wenig zu hoch gefunden. In solchen Fällen empfiehlt es sich, die Hauptmenge der Kieselsäure als $K_2SiF_6$ auszufällen und abzutrennen und erst im Filtrat das Beryllium wie üblich nach Neutralisation der Lösung gegen Methylorange in Gegenwart von $CaCl_2$ zu bestimmen.

Tabelle III.

Titration von Beryllium nach Fällung des Silicofluorids mit KCl.

| Vers.-Nr. | Verwendet $Na_2SiF_6$ mg | Verwendet BeO mg | Verbrauch an 0,5 n-Natronlauge ccm | BeO gefunden mg |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 62 | 101,20 | 16,10 | 100,63 |
| 2 | 62 | 50,60 | 8,10 | 50,60 |
| 3 | 62 | 25,30 | 4,05 | 25,30 |
| 4 | 155 | 101,20 | 16,20 | 101,25 |
| 5 | 155 | 50,60 | 8,05 | 50,31 |
| 6 | 155 | 25,30 | 4,05 | 25,30 |
| 7 | 310 | 101,20 | 16,10 | 100,60 |
| 8 | 310 | 50,60 | 8,10 | 50,60 |
| 9 | 310 | 25,30 | 4,05 | 25,30 |
| 10 | 310 | 25,30 | 4,05 | 25,30 |

Die volumetrische Bestimmung des Berylliums in Gegenwart von Natriumsilicofluorid stellt im wesentlichen eine alkalimetrische Bestimmung desselben in sauren fluoridhaltigen Lösungen dar, da ja entsprechend der Gleichung

$$Na_2SiF_6 + 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O = 3\,CaF_2 + 2\,NaCl + H_2SiO_3 + 4\,HCl$$

die hydrolytische Spaltung des Silicofluorids in Gegenwart von $CaCl_2$ unter Bildung freier Salzsäure verläuft. Folglich wird das Beryllium in Lösungen, die neben Berylliumfluorid freie Säure enthalten, ebenso bestimmt werden können wie in silicofluoridhaltigen Lösungen, d. h. die freie Säure muß gegen Methylorange nach vorheriger Einführung von $CaCl_2$ neutralisiert werden.

Für die Analyse von Produkten, in denen das Beryllium als basisches Salz (z. B. Oxyfluorid, $2\,BeO \cdot 5\,BeF_2$) vorliegt, muß dieses zunächst in neutrales übergeführt werden, da Berylliumoxyd nicht mit Alkali titriert werden kann. Dies wird durch Behandlung des Materials mit Säure erreicht.

Zur Extraktion von Beryllium aus verschiedenen Produkten, z. B. aus Schmelzen muß das Material mit konz. Schwefelsäure bis zur Bildung von $SO_3$-Dämpfen erhitzt werden. Bei dieser Operation entweicht das Fluor, und die sich ergebende Berylliumsulfatlösung enthält keine Fluoride

mehr, die die Hydrolyse bei der Neutralisation der freien Säure hindern könnten. Vor der Neutralisation der Lösung muß infolgedessen zur Komplexbildung Natriumfluorid eingeführt werden.

Auf dieselbe Weise kann auch freie Säure in sauren Berylliumsalzlösungen bestimmt werden, d. h. die freie Säure wird gegen Methylorange nach vorheriger Einführung von Natriumfluorid und Calciumchlorid titriert.

Nach M. Prytz[1]) stimmt bei der Titration von Berylliumsulfat mit Alkali der Potentialsprung infolge von Bildung basischer Ionen nicht mit dem Äquivalenzpunkt überein. In Anwesenheit von überschüssigem Calciumchlorid ist dies aber nicht zu befürchten, da bei der Titration allmählich das Calcium Sulfat-Ionen wegführt.

Die nachfolgend vorgeschlagenen Methoden wurden an entsprechenden Lösungen geprüft, in denen der Berylliumgehalt gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Die auf volumetrischem Weg erreichten Ergebnisse stimmen ausreichend genau mit den gewichtsanalytischen überein (vergl. Tab. III, IV, V, VI, S. 410—412).

Tabelle IV.

Titration von $Na_2SiF_6$ und BeO nebeneinander.

| Vers.-Nr. | BeO *g/l* | | $SiO_2$ *g/l* | |
|---|---|---|---|---|
| | gewichtsanalytisch | volumetrisch | gewichtsanalytisch | volumetrisch |
| 1 | 3,94 | 4,04 | 2,34 | 2,53 |
| 2 | 3,57 | 3,59 | 2,20 | 2,19 |
| 3 | 3,24 | 3,60 | 1,74 | 1,88 |
| 4 | 3,40 | 3,46 | 1,88 | 1,97 |
| 5 | 4,22 | 4,33 | — | — |
| 6 | 3,45 | 3,54 | 1,08 | 1,09 |
| 7 | 4,35 | 4,27 | 0,48 | 0,51 |
| 8 | 3,54 | 3,72 | 3,22 | 3,30 |
| 9 | 4,45 | 4,30 | 0,61 | 0,51 |
| 10 | 3,51 | 3,65 | 2,40 | 2,32 |
| 11 | 1,16 | 1,11 | 0,60 | 0,58 |
| 12 | 4,74 | 4,62 | 0,66 | 0,66 |
| 13 | 1,88 | 1,97 | 0,67 | 0,68 |
| 14 | 2,82 | 2,77 | 0,74 | 0,75 |
| 15 | 2,89 | 3,05 | 0,29 | 0,50 |
| 16 | 3,02 | 3,02 | 0,12 | 0,13 |
| 17 | 2,41 | 2,36 | 0,50 | 0,32 |
| 18 | 1,91 | 1,96 | 0,48 | 0,48 |
| 19 | 1,52 | 1,55 | 0,48 | 0,48 |
| 20 | 4,43 | 4,32 | 0,52 | 0,56 |

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. 180, 355 (1929).

Tabelle V.
Bestimmung des Berylliums in Oxyfluoriden.

| Vers.-Nr. | BeO gefunden | | Vers.-Nr. | BeO gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|
| | gewichtsanalytisch | volumetr. | | gewichtsanalytisch | volumetr. |
| 1 | 41,57 | 41,72 | 9 | 42,12 | 42,00 |
| 2 | 48,04 | 47,82 | 10 | 42,05 | 42,17 |
| 3 | 45,73 | 46,03 | 11 | 45,66 | 45,93 |
| 4 | 43,84 | 43,50 | 12 | 42,82 | 42,00 |
| 5 | 40,73 | 40,85 | 13 | 43,42 | 48,56 |
| 6 | 40,69 | 40,56 | 14 | 41,24 | 41,36 |
| 7 | 42,26 | 42,15 | 15 | 43,17 | 43,39 |
| 8 | 36,88 | 36,71 | | | |

Tabelle VI.
Bestimmung des Berylliums in Elektrolytschmelzen[1]).

| Vers.-Nr. | BeO gefunden | | Vers.-Nr. | BeO gefunden | |
|---|---|---|---|---|---|
| | gewichtsanalytisch | volumetr. | | gewichtsanalytisch | volumetr. |
| 1 | 12,26 | 11,99 | 9 | 14,00 | 14,21 |
| 2 | 7,92 | 7,94 | 10 | 16,39 | 16,49 |
| 3 | 8,89 | 8,21 | 11 | 16,35 | 16,19 |
| 4 | 12,30 | 12,35 | 12 | 14,59 | 14,79 |
| 5 | 16,47 | 16,35 | 13 | 11,10 | 11,24 |
| 6 | 16,83 | 16,82 | 14 | 14,40 | 14,50 |
| 7 | 17,05 | 17,12 | 15 | 6,60 | 6,72 |
| 8 | 14,15 | 14,12 | | | |

Es ist zu bemerken, daß bei der volumetrischen Bestimmung des Berylliums auch das in der Lösung enthaltene Eisen und Aluminium mittitriert werden. Falls ihr Gehalt sehr klein ist, kann dies vernachläßigt werden. Bei hohen Gehalten dieser Elemente müssen sie getrennt bestimmt und hernach von den Titrationsergebnissen abgezogen werden.

**Die Arbeitsvorschriften.**

Gleichzeitige Bestimmung von Beryllium und Silicium in komplexen Fluoriden.

1. Bei Anwesenheit kleiner Mengen $Na_2SiF_6$.

a) Bestimmung von $SiO_2$.

Der zu analysierenden Lösung (20—25 *ccm*) werden 25—30 *ccm*

[1]) Die Schmelzen wurden im Laboratorium aus Berylliumoxyfluorid und Alkali- und Erdalkalifluoriden in den von Hellmut Fischer [Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 8, 59 (1929)] angegebenen Verhältnissen hergestellt.

einer 20%igen $CaCl_2$-Lösung zugesetzt, wonach das Gemisch mit 0,5 n-Natronlauge bis zum Gelbwerden von Methylorange titriert wird.

1 *ccm* 0,5 n-Natronlauge entspricht 7,5 *mg* $SiO_2$.

b) Bestimmung des Berylliums.

Nach der Titration des Silicofluorids wird die Lösung mit Wasser bis auf 200—250 *ccm* verdünnt und gegen Phenolphthalein bis zur 30 Sekunden bleibenden Rosafärbung titriert, zum Sieden erhitzt und bis zur beständigen Rosafärbung zu Ende titriert.

1 *ccm* 0,5 n-Natronlauge entspricht 6,25 *mg* BeO.

2. Bei Anwesenheit von großen Mengen Natriumsilicofluorid.

a) Die Bestimmung von $SiO_2$ wird in einer besonderen Probe nach 1a ausgeführt.

b) Bestimmung des Berylliums.

Die zu analysierende Lösung (100—200 *ccm*) wird in einen 250 *ccm*-Meßkolben gebracht, mit 20—25 *g* Calciumchlorid versetzt, bis zur Marke verdünnt und dann auf die Dauer von 15—20 Minuten sich selbst überlassen. Der gebildete $K_2SiF_6$-Niederschlag wird auf einem trockenen Filter und das Filtrat in einem trockenen Becherglas gesammelt. Ein mit einer Pipette entnommener aliquoter Teil der Lösung wird mit 20—25 *ccm* einer 20%igen $CaCl_2$-Lösung versetzt, wonach die zurückgebliebenen Spuren des Natriumsilicofluorids gegen Methylorange titriert werden. Alsdann wird die Lösung bis auf 200—250 *ccm* verdünnt und das Beryllium wie oben bestimmt.

**Bestimmung des Berylliums im Oxyfluorid.**

Etwa 2,5 *g* der Substanz werden in 15—20 *ccm* verdünnter (1:1) Salzsäure gelöst. Damit für die Neutralisation nicht allzuviel Lauge verbraucht werde, kann die Hauptmenge der Salzsäure durch Einengen der Lösung beseitigt werden. Die Lösung wird mit heißem Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und durch ein Filter in einen 250 *ccm*-Meßkolben gebracht. Das Filter wird mit heißem Wasser gewaschen. Die Lösung wird abgekühlt und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Mit einer Pipette werden 50 *ccm* entnommen, mit 10—15 *ccm* 20%iger $CaCl_2$-Lösung versetzt und mit Alkali gegen Methylorange neutralisiert; das Beryllium wird wie oben titriert.

**Zusammenfassung.**

1. Es wird ein Verfahren zur gleichzeitigen volumetrischen Bestimmung von Beryllium und Silicium in Lösungen ihrer komplexen Fluoride vorgeschlagen. Das Verfahren stützt sich auf die verschiedene Stabilität der Ionen $(BeF_4)''$ und $(SiF_6)''$.

2. Es wird ein Verfahren zur Bestimmung der freien Säure in Berylliumsalzlösungen angegeben.

*Moskau, Institut für seltene Elemente.*

# Farben-Reaktionen zur Unterscheidung des Tetrahydronaphthalins vom Decahydronaphthalin.

Von

A. Castiglioni.

[Eingegangen am 25. März 1935.]

Um das Tetrahydronaphthalin (Tetralin) vom Decahydronaphthalin (Decalin) zu unterscheiden, schlug Walter Schrauth[1]) eine Farbenreaktion auf Grund der Anwendung von Dracorubin vor. Das Tetralin verhält sich ebenso wie im allgemeinen die ungesättigten und nicht völlig hydrierten Kohlenwasserstoffe (Benzol, Cyclohexen, Methylcyclohexen usw.); es löst nämlich das Dracorubin mit roter Färbung, während das Decalin dasselbe nicht löst, indem es sich wie die vollständig hydrierten Kohlenwasserstoffe (Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan usw.) verhält. Die Reaktion gestattet den Nachweis von Tetralin, auch wenn es mit Decalin vermischt ist, und kann auch zur annähernden quantitativen Analyse benutzt werden.

Es läßt sich jedoch durch diese Reaktion nicht feststellen, ob in einer Mischung oder Lösung der beiden Kohlenwasserstoffe außer dem Tetralin auch Decalin vorhanden ist.

Ich habe die Frage der Unterscheidung beider Kohlenwasserstoffe durch einfache Farbenreaktionen erneut einer Prüfung unterzogen und versucht, zu diesem Zweck Färbungen zu benutzen, die anfangs bei der Kondensation solcher Kohlenwasserstoffe mit einigen Aldehyden durch Einwirkung der Säuren zustande kommen.

Die Darstellungsmethoden der Kondensationsprodukte des Tetralins mit Formaldehyd in Gegenwart von Säuren sind bereits Gegenstand zahlreicher Patente gewesen, indem danach viscose Öle oder springharte Harze, je nach dem Verfahren, erzeugt werden, die sich sehr gut mit Terpentin- oder Leinölen vermischen lassen und sich zur Herstellung von Öllacken, Gerb- und Farbstoffen und Färbereihilfsprodukten eignen. Im allgemeinen erhält man, wenn man auf einen mehrkernigen Kohlenwasserstoff eine wäßrige Lösung von mit einer Halogenwasserstoffsäure gesättigtem Formaldehyd einwirken läßt, Produkte der allgemeinen Formel $R.(CH_2.X)_n$, wo R = der Kohlenwasserstoffrest, X = ein Halogenatom und n = eine größere Zahl als 1 ist[2]).

Indem man so eine Mischung von Tetralin, Formaldehyd in 30%iger wäßriger Lösung und von konz. Salzsäure in einem Rundkolben mit

[1]) Farben-Ztg. **26**, 3045 (1921). — [2]) Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation D.R.P. 305575; Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning D.R.P.P. 406152, 406999, 407000; I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. D. R. P. P. 519807, 533122, 695095.

Rückflußkühler 12 Stunden lang zum Sieden erhitzte und einen Strom von gasförmiger Salzsäure hindurchleitete, hat man das di-(ω-Chlormethyl)-Tetrahydronaphthalin isolieren können. Im Laufe einer solchen Darstellung erscheint im Moment des Aufkochens der Mischung von Tetralin, Formaldehyd und konz. Salzsäure eine deutliche citronengelbe Färbung, die sich verstärkt, wenn man das Sieden unterbricht und die Flüssigkeit abkühlen läßt. Ich habe das Decalin einer analogen Behandlung unterzogen und eine intensive orange Färbung, durchaus verschieden von der des Tetralins, erhalten.

So habe ich an die Möglichkeit gedacht, solche Färbungen zur qualitativen Unterscheidung der beiden Kohlenwasserstoffe nutzbar zu machen, und habe eine Reihe von Versuchen eingeleitet, die ich auch auf die anfänglich bei der Kondensation mit Furfurol auftretenden Färbungen, sowie auf die, welche man außer durch Einwirkung von Salzsäure, auch durch Einwirkung von Schwefelsäure erzielt, ausdehnte. Auf diese Weise konnte ich rasch ausführbare Proben zustande bringen, die es ermöglichen, leicht und genau die Gegenwart der beiden Kohlenwasserstoffe zu ermitteln.

Unter Anwendung von Formaldehyd und Salzsäure erhält man mit dem Decalin eine gelbe Färbung bei schwachen Konzentrationen des Kohlenwasserstoffs und eine orange Färbung bei stärkeren Konzentrationen. Unter denselben Bedingungen gibt das Tetralin bei schwacher Konzentration keine Färbung, und bei stärkerer Konzentration eine leichte citronengelbe Färbung.

Wenn man dagegen, immer unter Verwendung von Formaldehyd, statt der Salzsäure Schwefelsäure benutzt, zeigt das Decalin in schwachen Konzentrationen eine deutlich gelbe Färbung ohne irgendwelche Spur von Rot, während das Tetralin eine ausgesprochene rotbraune Färbung aufweist. Bei hohen Konzentrationen ist unter Verwendung von Formaldehyd und Schwefelsäure die Farbe weinrot beim Tetralin, bezw. gelbbraun beim Decalin.

Der Ersatz der Salzsäure durch Schwefelsäure ruft also gewissermaßen eine Umkehrung der den beiden Kohlenwasserstoffen eigenen Färbungen hervor, indem bei schwachen Konzentrationen und bei gleicher Konzentration unter Verwendung von Salzsäure es das Decalin ist, welches im Gegensatz zum Tetralin eine deutliche Färbung zeigt (das Decalin nimmt eine gelbe, das Tetralin gar keine Färbung an) während bei Benutzung von Schwefelsäure das Tetralin eine lebhafte braunrote Farbe gegenüber der schwach gelblichen des Decalins aufweist. Bei hohen Konzentrationen ist die Gegenwart mehr oder minder großer Mengen von Rot in der sich ergebenden Färbung charakteristisch für das Decalin (orangefarbig), sobald man Salzsäure verwendet, während sie unter Benutzung von Schwefelsäure ein besonderes Kennzeichen des

Tetralins (weinrot) darstellt. Eine solche Umkehrung der charakteristischen Eigenschaften läßt sich für analytische Zwecke verwerten, da sie gestattet, in einer Mischung die Gegenwart beider Kohlenwasserstoffe festzustellen, indem man zuerst mit Salzsäure und dann mit Schwefelsäure probiert.

Die Natur der angewendeten Säure hat ebenfalls Einfluß auf die Stabilität der beobachteten Färbungen, insofern als sie lange andauern, wenn man Salzsäure gebraucht, wogegen bei Anwendung von Schwefelsäure die Flüssigkeit nach und nach dunkler wird und sich immer mehr trübt, bis sie in jedem Fall ein schwärzliches Aussehen annimmt.

Auch die Reaktionsempfindlichkeit ist je nach der Natur der Säure verschieden. Behandelt man das Decalin mit Salzsäure, so macht sich die orange Färbung bemerkbar, wenn man auf Grund nachstehender Angaben für den Versuch 0,05 *g* Kohlenwasserstoff verwendet, während im Fall des Tetralins die Flüssigkeit sogar bei 0,2 *g* noch farblos bleibt. Bei Anwendung von Schwefelsäure genügt 0,01 *g* Tetralin, um eine deutliche rosa Färbung zu erzielen, während 0,1 *g* Decalin erforderlich ist, um die gelbe Färbung hervorzurufen.

Bei Vornahme des Versuches kann man folgendermaßen verfahren: Zu 1 *ccm* der alkoholischen Lösung, die man erhält, wenn man 1 *ccm* des zu prüfenden Kohlenwasserstoffs, bezw. der Kohlenwasserstoffmischung, mit 50 *ccm* 95%igen Alkohols versetzt, fügt man 1 *ccm* Formaldehyd in 30%iger wäßriger Lösung und 10 *ccm* Salzsäure (D 1,18) oder 2 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu. Wenn Salzsäure angewendet wurde, ist zum Sieden zu erhitzen, dann abkühlen zu lassen, während man bei Benutzung von Schwefelsäure den Versuch ohne Erhitzen der Flüssigkeit ausführt. Es empfiehlt sich, die alkoholische Lösung wie angegeben herzustellen, denn wenn man auf nicht zu beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoff einwirkt, sind die erzielten Färbungen deutlich wahrnehmbar und gestatten eine sichere Diagnose.

Um beim Furfurol zu analytischen Zwecken geeignete Färbungen zu erhalten, werden die Versuche in einem alkoholischen Medium vorgenommen: wenn man nicht in Gegenwart von Alkohol arbeitet, bekommt man bei beiden Kohlenwasserstoffen nur wenig verschiedene schwache Färbungen.

Im Gegensatz zu dem, was beim Formaldehyd geschieht, sind bei Anwendung von Furfurol die von demselben Kohlenwasserstoff bei gleichem Verfahren angenommenen Färbungen fast ganz identisch, sowohl bei Benutzung von Salzsäure, als auch bei Verwendung von Schwefelsäure. Mit Salzsäure sind jedoch dieselben Färbungen unter sonst gleichen Bedingungen weniger stark, was dazu dienen kann, die gleichzeitige Gegenwart beider Kohlenwasserstoffe zu erkennen. Beim Tetralin erhält man in der Tat eine ausgesprochen blaue Färbung,

während man beim Decalin eine Färbung von Gelb bis Dunkelgrünlichgelb bekommt, und zwar ist es ein fast ganz reines Gelb, wenn man Salzsäure anwendet; indessen ist die Färbung dunkler und geht ins Grünliche hinüber bei Verwendung von Schwefelsäure. Wenn man deshalb bei Anwendung von Salzsäure in der unten angegebenen Weise eine grüne Färbung erzielt, so bedeutet dies, daß beide Kohlenwasserstoffe vorliegen.

Zur Ausführung der Prüfung ist es zweckmäßig, auch in diesem Fall 1 *ccm* des zu untersuchenden Kohlenwasserstoffs, bezw. der Kohlenwasserstoffmischung, mit 50 *ccm* 95%igen Alkohols zu versetzen, davon 1 *ccm* zu entnehmen, 5 *ccm* 95%igen Alkohol, 2 Tropfen einer 2%igen alkoholischen Furfurollösung und 10 *ccm* Salzsäure (D 1,18) oder 2 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzuzufügen und im Fall der Salzsäure bis zum Sieden zu erhitzen. Die Verwendung von Furfurol erhöht die Reaktionsempfindlichkeit bedeutend: in der Tat genügen 0,005 *g* Kohlenwasserstoff bei Salzsäure und 0,001 *g* bei Schwefelsäure, um deutlich erkennbare Färbungen zu erlangen.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die angegebenen Prüfungen ein einfaches Mittel zur Feststellung der Gegenwart der beiden in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe, selbst in einer Mischung derselben, darstellen; was die Sicherheit der Ergebnisse anbetrifft, so kann sie in jedem Fall in absoluter Weise erzielt werden, wenn man die Probe abwechselnd mit dem einen oder dem anderen Aldehyd, mit der einen oder der anderen Säure, in deren Gegenwart man die Kondensation vor sich gehen läßt, wiederholt, gegebenenfalls auch, indem man von verschiedenen Mengen der zu untersuchenden Substanz ausgeht.

*Turin, Laboratorium für Warenkunde der Kgl. Handelshochschule*

---

## Nachweis von Ferricyaniden in Gegenwart von Ferrocyaniden.

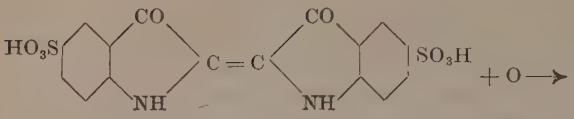
Von

**I. M. Korenman**, Odessa.

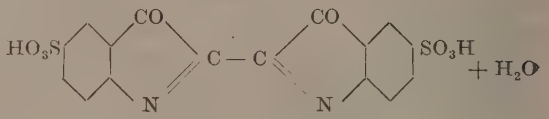
[Eingegangen am 1. April 1935.]

Zum Nachweis geringer Mengen von Ferricyaniden verwerte ich deren Eigenschaft[1]), Indigokarmin in alkalischer Lösung ($Na_2CO_3$) unter Bildung von blaßgelb gefärbtem Disulfo-Dehydroindigo[2]) zu oxydieren:

[1]) Siehe z. B. L. Flatow, Biochem. Ztschrft. **176**, 178 (1926); **194**, 132 (1928); vergl. diese Ztschrft. **75**, 78, 206 (1928). — [2]) L. Kalb, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 3642 (1909).



Indigokarmin



Disulfo-Dehydroindigo

Die Reaktion führe ich wie folgt aus: Zu 3 *ccm* der zu untersuchenden Lösung und zu 3 *ccm* reinem Wasser in einem andern Reagensglas werden je 10 Tropfen gesättigter $Na_2CO_3$-Lösung zugesetzt[1]). Dann gibt man zum Wasser 2—3 Tropfen 0,02%iger Indigokarminlösung: die Flüssigkeit nimmt bläuliche Färbung an. Nun werden ebensoviel Tropfen dieser Indigokarminlösung in das Reagensglas mit der zu untersuchenden Lösung gebracht: Die Blaufärbung verschwindet rasch und bei verhältnismäßig großen $Fe(CN)_6'''$-Mengen tritt sogar auf Zugabe von mehreren Tropfen Indigokarminlösung keine Blaufärbung auf. Bei relativ großen Mengen von $Fe(CN)_6'''$ kann der parallele blinde Versuch unterlassen werden.

Die Reaktion ist sehr empfindlich:

Erfassungsgrenze = 5 $\gamma$ $K_3Fe(CN)_6$ in 3 *ccm*

Grenzkonzentration = 1:600000.

Diese Reaktion kann auch nach der Tüpfelmethode ausgeführt werden. Auf eine weiße Porzellanplatte kommt 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung (0,03 *ccm*) und 1 Tropfen des Gemisches aus 2 Raumteilen 0,02%iger Indigokarminlösung und 3 Raumteilen gesättigter $Na_2CO_3$-Lösung. Sind Ferricyanide zugegen, so verschwindet die hellblaue Färbung entweder sofort oder rasch.

Erfassungsgrenze = 1,5 $\gamma$ $K_3Fe(CN)_6$

Grenzkonzentration = 1:20000.

Es sei hier hervorgehoben, daß $K_4Fe(CN)_6$ diese Reaktion nicht gibt und das Auffinden von Ferricyanid nicht stört. Um eine geringe Beimengung von $K_3Fe(CN)_6$ in $K_4Fe(CN)_6$ schnell nachzuweisen, hat man folgenderweise vorzugehen: Etwa 300 *mg* des zu untersuchenden $K_4Fe(CN)_6$-Präparats werden in 3 *ccm* Wasser aufgelöst. Zum Vergleich werden 300 *mg* eines reinen $K_4Fe(CN)_6$-Präparats in 3 *ccm* Wasser gelöst. Zu beiden Lösungen gibt man je 10 Tropfen gesättigter $Na_2CO_3$-Lösung

[1]) Bei dieser Reaktion dürfen keine KOH-, bezw. NaOH-Lösungen verwendet werden, da Indigokarmin sich bei deren Anwesenheit intensiv gelb färbt.

und je 2—3 Tropfen 0,02%iger Indigokarminlösung. In der Lösung von reinem $K_4Fe(CN)_6$ bleibt die bläuliche oder grünliche Färbung bestehen. In der zu untersuchenden Lösung verschwindet die Färbung, wenn $K_3Fe(CN)_6$ beigemischt ist.

Diese Reaktion ermöglicht den Nachweis von 10 $\gamma$ $K_3Fe(CN)_6$ bei Anwesenheit von 300 *mg* $K_4Fe(CN)_6$, was der Grenzkonzentration

$$K_3Fe(CN)_6 : K_4Fe(CN)_6 = 1 : 30000$$

entspricht.

Bei größeren $K_3Fe(CN)_6$-Mengen kann die Prüfung ohne parallel angesetzte blinde Versuche ausgeführt werden.

Mit dieser Reaktion lassen sich kleine Mengen $Fe(CN)_6'''$ bei Anwesenheit von Chloriden, Bromiden, Rhodaniden und anderen Salzen im Überschuß, sowie in Gegenwart von gewissen Oxydationsmitteln nachweisen, wie das aus den nachstehenden Ergebnissen meiner Beobachtungen zu ersehen ist.

3 *ccm* der zu untersuchenden neutralen oder schwach sauren Lösung werden mit $Na_2CO_3$ alkalisch gemacht und mit 2—3 Tropfen 0,02%iger Indigokarminlösung versetzt, worauf die Blaufärbung verschwindet, wenn Ferricyanid zugegen ist.

Mit diesem Verfahren können nachgewiesen werden:

| | | |
|---|---|---|
| 10 $\gamma$ $K_3Fe(CN)_6$ in Gegenwart von 500 *mg* NaCl, | d. h. $K_3Fe(CN)_6 : NaCl$ | = 1 : 50000 |
| „ „ „ „ von 500 *mg* KBr, | d. h. $K_3Fe(CN)_6 : KBr$ | = 1 : 50000 |
| 20 $\gamma$ „ „ „ von 400 *mg* $NH_4CNS$, | d. h. $K_3Fe(CN)_6 : NH_4CNS$ | = 1 : 20000 |
| „ „ „ „ von 100 *mg* KCN, | d. h. $K_3Fe(CN)_6 : KCN$ | = 1 : 5000 |
| 10 $\gamma$ „ „ „ von 500 *mg* $NaNO_2$, | d. h. $K_3Fe(CN)_6 : NaNO_2$ | = 1 : 50000 |
| „ „ „ „ von 125 *mg* $KClO_3$, | d. h. $K_3Fe(CN)_6 : KClO_3$ | = 1 : 12500 |
| „ „ „ „ von 100 *mg* $KBrO_3$, | d. h. $K_3Fe(CN)_6 : KBrO_3$ | = 1 : 10000 |
| „ „ „ „ von 125 *mg* $KJO_3$, | d. h. $K_3Fe(CN)_6 : KJO_3$ | = 1 : 12500 |
| „ „ „ „ von 200 *mg* $K_2CrO_4$, | d. h. $K_3Fe(CN)_6 : K_2CrO_4$ | = 1 : 20000 |
| 20 $\gamma$ „ „ „ von 100 *mg* $(NH_4)_2S_2O_8$, | d. h. $K_3Fe(CN)_6 : (NH_4)_2S_2O_8$ | = 1 : 5000 |

Der Ferricyanidnachweis wird durch $MnO_4'$, $ClO'$, $BrO'$ und $H_2O_2$ gestört.

# Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

## I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

**L. Fresenius. H. Brückner.**

**Literatur.** A. Benninghoff, K. Beurlen, K. Hildebrandt, K. L. Wolf, Zeitschrift für die gesamte Naturwissenschaft einschließlich Naturphilosophie und Geschichte der Naturwissenschaft und Medizin. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, A.-G., Braunschweig 1935. Preis geh. RM. 5.— je Vierteljahr.

Diese von den oben genannten Kieler Naturwissenschaftlern und Philosophen ins Leben gerufene neue Zeitschrift soll die Naturwissenschaften aus ihrer isolierten Stellung herausreißen und dazu beitragen, daß sie an der Schaffung eines neuen Weltbildes den gebührenden Anteil nehmen können. Das vorliegende erste Heft läßt erhoffen, daß dieses Ziel durch Kritik überwundener Standpunkte und steten Hinweis auf den zusammenfassenden Überblick, zu dem die Erfassung der Natur als einer lebendigen Einheit führt, erreicht werden kann.

Th. Wulf, Die Bausteine der Körperwelt. Eine Einführung in die Atomphysik. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis geb. RM. 4.80.

In auch für Nichtchemiker wirklich verständlicher Form wird in diesem Band der Sammlung „Verständliche Wissenschaft" ein Überblick über die Vorstellungen vom Aufbau der Materie gegeben. Der Verfasser schließt mit dem von der Bohrschen Theorie erreichten Standpunkt ab, da die wellenmechanische Vorstellungsweise einem anderen Band der Sammlung vorbehalten ist. Vielleicht wäre es gerade in einem auch für Laien bestimmten Buch zweckmäßig gewesen, etwas stärker auf den vorläufigen Charakter der Bohrschen Theorie hinzuweisen. Besonders wertvoll an der ganzen Darstellung erscheint dagegen die Art, wie die allmählich erfolgte Entwicklung der Theorie dargestellt wird. Der Leser erlebt die Gedankenarbeit der einzelnen Forscher gewissermaßen mit und bekommt eine lebendige Vorstellung davon, wie sich auf neuen experimentellen Erfahrungen eine immer mehr vertiefte Theorie aufbaut.

K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. 5. Band. Grenzflächenerscheinungen, Chemische Kinetik, Elektrolyse. 1. u. 2. Auflage. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1935. Preis geh. RM. 27.—.

Die vorliegende Lieferung des 5. Bandes des großen Jellinekschen Lehrbuchs enthält die Abschnitte Grenzflächenerscheinungen an Mischungen, Chemische Kinetik, Elektrolyse, sowie den Beginn einer Besprechung des Aufbaus der Materie. Die sorgfältige, alles Dargestellte eindringlich erklärende Schreibweise des Verfassers bildet auch diesmal einen wesentlichen Vorzug des Buches. Als Zusammenstellung aller

Ergebnisse der physikalischen Chemie wird es zweifellos seinen dauernden Wert behalten.

A. Gatterer und J. Junkes, Funkenspektrum des Eisens von 4650—2242 Å E auf 13 photographischen Tafeln. Selbstverlag der Specola Vaticana, Castel Gandolfo (Italien) 1935. Preis RM. 10.—.

Das Funkenspektrum des Eisens ist als Orientierungsmittel bei Spektralanalysen von größter Bedeutung. Es wird hier auf 13 Tafeln in der Vergrößerung $18 \times 24$ vorgelegt. Die Abbildungen enthalten insgesamt 2000 Linien zwischen 4650 und 2242 Å E. Alle Linien sind mit Wellenlängenangaben versehen. Sämtliche Spektren sind mit je drei verschiedenen Belichtungszeiten aufgenommen, so daß je nachdem die stärkeren oder schwächeren Linien mit größter Schärfe zu erkennen sind.

W. Manchot, Anorganisch-Chemisches Praktikum. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1935. Preis geb. RM. 4.30.

Als Anleitung für den chemischen Anfängerunterricht an der Münchener Technischen Hochschule ist das vorliegende Buch (als Manuskript gedruckt) seit Jahren viel benutzt und vom Verfasser gründlich erprobt worden. Es bringt naturgemäß nichts grundsätzlich Neues, kann aber für den gedachten Zweck durchaus empfohlen werden. Die auszuführenden Versuche sind sorgfältig beschrieben und unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, daß der Studierende möglichst viel aus ihnen lernen kann.

E. Sauer, Kolloidchemisches Praktikum. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis brosch. RM. 4.50.

Die in diesem kolloidchemischen Praktikum enthaltenen Aufgaben sind so zusammengestellt, daß der Studierende, der sich im Verlauf eines Semesters an ein bis zwei Nachmittagen mit ihnen beschäftigt, einen Überblick über die Grundgesetze und Arbeitsmethoden der gesamten Kolloidchemie erhält. Dazu war erforderlich, einfache und rasch verlaufende Versuche auszusuchen. Die theoretischen Erörterungen sind auf das Notwendigste beschränkt. L. Fresenius.

**Gasanalyse.** Nachdem Y. Kauko[1]) kürzlich die theoretischen Grundlagen des Systems Base-Kohlensäure-Wasser mathematisch und graphisch behandelt hat, teilt er nunmehr[2]) eine darauf fußende Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft mit Hilfe von Wasserstoff-Ionen-Konzentrationsmessungen mit. Die Durchführung der Versuche erfolgte derart, daß Luft durch eine auf die Basizität $1 \cdot 10^{-3}$ Mol $l$ Carbonat titrimetrisch eingestellte Lösung nach St. Veibel[3]) geleitet, Chinhydron zugegeben und der $p_H$-Wert der Lösung potentiometrisch oder colorimetrisch auf $\pm 0{,}01$ genau bestimmt wurde. Bei einem Gehalt der Luft von 10% Kohlensäure betrug die Genauigkeit der Bestimmung $\pm 0{,}23\%$, bei dem nor-

[1]) Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A. **39**. Nr. 1 (1934). — [2]) Angew. Chem. **47**, 164 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 54 (1931).

malen Gehalt von 0,03% ±0,0007%, bezogen auf die kohlensäurehaltige Luft.

Für die Prüfung von Luft auf ihren Gehalt an Kohlenoxyd haben F. O. Barralet und C. E. Richards[1]) eine Vorrichtung folgender Art geschaffen: Auf den aus einem elastischen Werkstoff, z. B. Gummi, bestehenden Boden eines runden Behälters legt man eine mit Palladiumchlorür getränkte Papierscheibe, die mit einer am Rande mit einem Loch versehenen runden Platte von gleicher Farbe wie das Papierblatt bedeckt wird. Diese Platte drückt man mit einem Ring, der innen mit einem Gewinde versehen ist, das in ein Gewinde an der Außenwand des runden Behälters paßt, fest auf das Reagenspapier. Auf jeder Seite des Loches am Rande der Platte sind ferner zwei gefärbte Knöpfe angebracht, von denen der eine die Farbe besitzt, die das Reagenspapier annimmt, wenn es 5 Minuten lang einer 0,05% Kohlenoxyd enthaltenden Atmosphäre ausgesetzt ist, während die Färbung des zweiten Knopfes einer doppelt so hohen Kohlenoxydkonzentration entspricht. Durch Drehen der Platte kann man die Probe mit dem gleichen Reagenspapier mehrfach wiederholen.

Ein verbessertes Untersuchungsgerät für die Bestimmung von Kohlenoxyd in Luft haben H. W. Frevert und E. H. Francis[2]) durchgebildet. Es beruht darauf, daß man den zu prüfenden Luftstrom nach sorgfältiger Trocknung und Reinigung mit Silicagel oder Aluminiumhydroxyd, Natronkalk und Aktivkohle durch Hopcalit[3]) leitet, worauf die Temperaturerhöhung ein Maß für den Kohlenoxydgehalt des Gases darstellt. Das verbrauchte Trockenmittel wird durch Erhitzen wieder regeneriert. Das Gerät findet Anwendung zur laufenden Untersuchung der Luft im Hollandtunnel zwischen New Jersey und Manhattan (U. S. A.) auf ihre Verunreinigung durch Kohlenoxyd.

Ein von der Firma Siemens und Halske, Berlin ausgebildeter Kohlenoxydprüfer für die Untersuchung der Luft in Garagen wird von H. Winkelmann[4]) beschrieben. Die Untersuchungen des Verfassers haben jedoch ergeben, daß dieses Gerät nur in einzelnen Fällen für den Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft geschlossener Räume anwendbar ist, es eignet sich vielmehr besser für die laufende Kontrolle der Abgase von Feuerungsanlagen.

Eine Mikrobürette zur Kohlenoxydbestimmung nach S. Wehrli[5]) ist in Abb. 54. (S. 423) wiedergegeben. Sie besteht aus einer dickwandigen Meßcapillare von ungefähr 1 *mm* lichter Weite, die auf ihrem geraden Stück im Abstand von je 1 *mm* 200 Teilstriche trägt. An einem Ende befindet sich eine Erweiterung B, an die sich eine ausgezogene Spitze A anschließt. Diese Spitze verhindert ein zu rasches Überfließen von Quecksilber sowie das Eindringen von Verunreinigungen in die

[1]) E. P. 396672; durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3600 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 226 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 113 (1931). — [4]) Zentrbl. f. Gewerbehyg. u. Unfallverh. **21**, 16 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3239 (1934). — [5]) Arch. f. Gewerbepath. u. Gewerbehyg. **4**, 665 (1933).

Capillare. Das andere Ende der Capillare enthält ebenfalls eine Erweiterung C, an die sich nach einem kurzen Capillarzwischenstück bei F ein weiteres Glasrohr anschließt. In das Rohrende bei D wird ein Glasstab E eingepaßt. Das Gerät wird von einer kleinen Klammer an einem Stativ getragen. Einzelheiten über die Größe sind aus den in das Bild eingezeichneten Maßen zu ersehen. Am Anfang wird die Capillare durch Einschieben von E ganz mit Quecksilber gefüllt. Das Einführen des Gases erfolgt bei A durch Heraufschieben von E, wobei als Gasbehälter ein kleines, einseitig geschlossenes Röhrchen dient, dessen offenes Ende in ein mit Wasser gefülltes Becherglas eintaucht. Bei dem Einsaugen der Gasblase ist ferner darauf zu achten, daß zunächst ein Wassertröpfchen beim Zurücksaugen des Quecksilbers von A eindringt. Die Gasblase wird unter Nachströmen von Wasser in den Bereich der Maßeinteilung

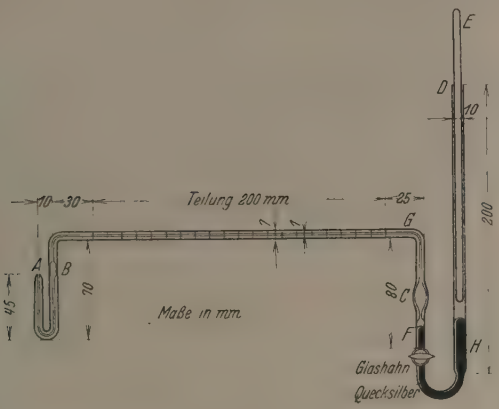



Abb. 54.

gesaugt. Die Fließgeschwindigkeit soll hierbei sowie auch bei den nachfolgenden Absorptionen 5 *mm* in der Sekunde nicht überschreiten. Die Gasblase wird durch Schließen des Hahnes fixiert; ihre Länge wird abgelesen. Damit die Absorptionsflüssigkeit nicht unnötig mit Wasser verdünnt wird, drückt man daraufhin die Blase wieder bis fast nach A zurück, taucht die Spitze A in die Absorptionsflüssigkeit ein und saugt die Blase bis in die Erweiterung C zurück. Die Absorptionsgeschwindigkeit wird durch Heben und Senken befördert. Hierauf führt man die Blase in die Meßcapillare zurück und bestimmt die Volumenabnahme.

Die Reinigung des Gerätes erfolgt zweckmäßig mit rauchender Salpetersäure und Nachspülen mit Wasser. Als Absorptionsmittel für Sauerstoff und Kohlenoxyd wird eine alkalische Lösung von Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$), bezw. eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung vorgeschlagen.

Ein gasanalytisches Prüfgerät, das auf dem Diffusions- und Absorptionsprinzip beruht und vor allem zur Bestimmung des Kohlen-

oxyds in Verbrennungsabgasen dienen soll, hat sich die Carba A.-G.[1]) schützen lassen.

Für den Nachweis geringer Mengen von Kohlenoxyd in medizinischem Sauerstoff haben J. E. Schmidt und J. C. Krantz jun.[2]) ein entsprechendes Gerät nach dem von M. J. Martinek und W. C. Marti[3]) gegebenen Verfahren entwickelt. Einzelheiten über die Arbeitsweise und den Bau des Gerätes sind in der Originalarbeit einzusehen. Martinek und Marti reinigen die zu untersuchende Luft durch konz. Schwefelsäure, auf 150° erhitzte konz. Schwefelsäure, aktive Kohle, Natronkalk, festes Kaliumhydroxyd, eine Mischung von $Mg(ClO_4)_2$ und $Mg(OH)_2$ und lassen sie dann auf Jodpentoxyd wirken, das mehrere Stunden auf 150° erhitzt worden ist. Das freiwerdende Jod wird in Kaliumjodidlösung aufgefangen.

Für die Bestimmung der Konzentration brennbarer Lösungsmitteldämpfe in Luft bis zur unteren Explosionsgrenze haben D. F. Twiss und F. A. Jones[4]) eine Methode angegeben. Diese beruht auf folgendem Prinzip: In reiner Luft besitzt die Davysche Sicherheitslampe bei bestimmter Dochtgröße eine stets konstante Flammenhöhe, die in Gegenwart brennbarer Lösungsmitteldämpfe in der Luft jedoch ansteigt. Aus der Erhöhung der Flammenhöhe kann man daraufhin die Konzentration des brennbaren Dampfes in der Luft ermitteln. Diese Methode hat sich bei Kohlenwasserstoffen als sehr geeignet erwiesen, nicht dagegen für die Bestimmung von Schwefelkohlenstoffdampf in Luft.

Für den Nachweis von Phosphorwasserstoff und von Arsenwasserstoff in Luft hat H. H. Weber[5]) ein neues Reagens folgender Art vorgeschlagen. Man tränkt Filtrierpapier mit einer 5%igen wäßrigen Lösung von Quecksilbercadmiumjodid, trocknet dieses ½ Stunde lang im Trockenschrank bei 80°, schneidet es in entsprechende Streifen und bewahrt es unter Luftabschluß auf. Zum Nachweis von Phosphorwasserstoff wird ein Streifen dieses Reagenspapiers mit 1 Tropfen Essigsäureanhydrid angefeuchtet und in dem zu prüfenden Raum aufgehängt. Je nach dem Phosphorwasserstoffgehalt erhält man eine deutlich gelbe bis orangegelbe Färbung des Papiers, wobei die letztere etwa 100 $\gamma/l$ entspricht. Schwefelwasserstoff allein ist ohne Einfluß auf das Reagens. In Gegenwart von Phosphorwasserstoff wirkt er jedoch auf die Farbtiefe ein. Arsenwasserstoff gibt mit dem durch Essigsäureanhydrid angefeuchteten Reagenspapier eine gelbbraune bis intensiv hellbraune Färbung, wobei die Empfindlichkeit des Papiers mit der Grenze der physiologischen Schädlichkeit gut zusammenfällt. Bei Anwesenheit von Arsenwasserstoff neben Phosphorwasserstoff wird die durch letzteren hervorgerufene Gelbfärbung schneller nach Orange verschoben.

[1]) D. R. P. 581595; durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2033 (1933). — [2]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 1222 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1677 (1934). — [3]) Americ. Journ. publ. Health **19**, 293 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, I, 3127 (1929). — [4]) Trans. Inst. Rubber Ind. **9**, 266 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3239 (1934). — [5]) Zentrbl. f. Gewerbehyg. u. Unfallverh. **21**, 1 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3238 (1934).

Zum Nachweis von Giftstoffen in der Luft hat H. Görlacher[1]) ein Gerät beschrieben, dessen Wirkungsweise darauf beruht, daß die in der Luft anwesenden Verunreinigungen die Temperatur und den Druck verschieben, bei denen gelber Phosphor aufleuchtet. Auf diese Weise können z. B. geringe Mengen von Acetylen, Benzoldampf, Äthylen, Isopren, sowie von Cylohexandampf nachgewiesen werden.

Weitere Untersuchungen über die zweckmäßigsten Methoden zur Bestimmung der Verunreinigungen in der Luft sind vom Department of Scientific and Industrial Research[2]) durchgeführt worden. Die von der Building Research Station[3]) ausgearbeitete „Bleisuperoxyd-Methode" zur Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes in Luft wurde von 22 verschiedenen Stationen angewendet. Wenn die Versuche auch noch nicht endgültig abgeschlossen sind, so ist doch bereits jetzt anzunehmen, daß dieses Verfahren eine wesentliche Ergänzung der volumetrischen Methoden darstellt.

Ferner wurde eine photoelektrische Methode zur Messung der optischen Dichte von Rauch in der Luft ausgearbeitet. Mittels einer photoelektrischen Zelle wird die Lichtdurchlässigkeit des Rauches mit der von ungetrübtem Tageslicht verglichen. Zwecks Vermeidung von Störungen durch Lichtreflektion, die bei verschiedenen Raucharten unterschiedlich hoch ist, wird das Licht durch ein Ultraviolettfilter im Untersuchungsgerät filtriert. Die Apparatur soll zu einem handlichen Betriebsgerät weiter entwickelt werden.

Für die gleichzeitige Bestimmung von Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd in Verbrennungsabgasen hat Eugene W. Blank[4]) folgende Analysenmethode empfohlen: Ein bestimmtes Volumen des zu untersuchenden Gases wird zunächst durch einen gewöhnlichen Goochtiegel durchgeleitet, wobei die Schwefel- und Schwefeltrioxydnebel quantitativ zurückgehalten werden sollen, während die schweflige Säure in eingestellter Natronlauge ausgewaschen wird, worauf man diese mit Schwefelsäure zurücktitriert. Das von dem Goochtiegel zurückgehaltene Schwefeltrioxyd wird mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit Natronlauge austitriert. Der freie Schwefel wird nach Trocknen des Tiegels bei 100° durch Ausglühen desselben und Bestimmen des Gewichtsverlustes ermittelt.

Für die quantitative Bestimmung des Gehaltes von Abgasen oder atmosphärischer Luft an Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Chlor, Salzsäure und Stickoxyden hat sich Hilde Bergerhoff[5]) folgendes Verfahren schützen lassen: Die zu untersuchende Probe wird mittels eines Kompressors in einen etwa 80 *l* fassenden, teilweise mit einem Absorptionsmittel für den zu bestimmenden Gasbestandteil gefüllten Behälter unter einem Druck von 10—30 Atm. eingedrückt; nach der Absorption der Säure-Gasbestandteile wird das

[1]) Gesundh. Ing. **57**, 144 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3238 (1934). — [2]) Analyst **59**, 280 (1934). — [3]) Analyst **58**, 284 (1933). — [4]) Chemist-Analyst **22**, Nr. 4 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 897 (1934). — [5]) D. R. P. 589355; durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1533 (1934).

Absorptionsmittel abgelassen und analysiert. Gegenüber den bekannten Methoden soll das neue Verfahren den Vorteil besitzen, daß die Absorption in wenigen Minuten vonstatten geht, so daß Fehlermöglichkeiten, wie sie z. B. bei einem Wechsel der Windrichtung bei zu langer Versuchsdauer bestehen, ausgeschaltet werden.

Für die Bestimmung des Ammoniakgehaltes in der Ofenatmosphäre beim Zementbrennen bestehen nach einer Angabe von Marie Th. J. Lépine[1]) folgende Möglichkeiten. Mit Hilfe eines Isolierkörpers führt man durch die aus einer Chromnickellegierung bestehende Ofenwand einen Platindraht ein, dessen äußeres Ende mit dem einen Pol eines Galvanometers verbunden wird, während dessen zweiter Pol direkt mit der Ofenwand in Verbindung steht. Zwischen der Ofenwand und dem isoliert angeordneten Platindraht entsteht ein Strom, dessen Größe ein Maß für den Ammoniakgehalt des Gases darstellt.

In Abänderung dieses Verfahrens kann man den isolierten Platindraht parallel zur Ofenwand anordnen. Man bestimmt nunmehr den Abstand zwischen Draht und Ofenwand, bei dem das Galvanometer einen festgelegten Ausschlag anzeigt, wobei die Entfernung zwischen Draht und Wand ein Maß für den Ammoniakgehalt bildet.

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung der Ofengase beruht darauf, daß man einen kleinen Teilstrom der Gase außerhalb des Ofens verbrennt und die Flamme spektroskopisch prüft.

Für die colorimetrische Schnellbestimmung von Kohlensäure in Gasgemischen hat P. W. Wilson[2]) eine Schnellmethode folgender Ausführungsart vorgeschlagen: 500 *ccm* des zu untersuchenden Gasgemisches läßt man langsam durch etwa 4 *ccm* einer eingestellten Natriumbicarbonatlösung, die als Indikator Thymolblau enthält, durchperlen. Nach 5 Minuten langem Stehen vergleicht man die Färbung der Lösung im Colorimeter mit Standardlösungen bekannter Wasserstoff-Ionenkonzentration.

Ein Gerät für die Reinheitsprüfung von Kohlensäure und anderen Gasen hat kürzlich S. Juschtschenko[3]) beschrieben. Dieses besteht aus einer Absorptionspipette, einem Gasaufnahmegefäß mit Dreiwegehahn und einer einfachen Bürette.

Für die gasanalytische Bestimmung des Stickstoffs in Sauerstoff haben kürzlich W. D. Treadwell und Th. Zürrer[4]) auf eine neuartige interessante Bestimmungsmethode hingewiesen. Das zu untersuchende Gas wird in einem schnellen Strom durch einen elektrischen Flammbogen geleitet, der zwischen zwei dicken Platinelektroden erzeugt wird; die dabei gebildeten Stickoxyde werden dann von verdünnter Natronlauge absorbiert. Durch Messung der Leitfähigkeit der Lauge kann man daraufhin direkt auf den Stickstoffgehalt des Gases schließen, da die Wanderungsgeschwindigkeiten der Nitrit- und Nitrat-Ionen

[1]) F. P. 750367; durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 919 (1934). — [2]) Science **78**, 462 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 577 (1934). — [3]) Journ. chem. Ind. (russ.) Nr. 12, 34 (1932); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 897 (1934). — [4]) Helv. Chimica Acta **16**, 1180 (1933).

praktisch gleich sind. Mittels dieser Methode können noch Spuren von Stickstoff genau ermittelt werden. Einzelheiten über den Bau und die Wirkungsweise des Untersuchungsgerätes sind in der Originalarbeit einzusehen.

Die Verwendbarkeit von Ferrosalzlösungen und von Ferrohydroxydniederschlägen als Reagenzien zur Sauerstoffbestimmung hat W. I. Panassjuk[1]) untersucht. Befriedigende Ergebnisse wurden nur mit einer Lösung folgender Herstellung erhalten. Man löst 35,4 *g* Ferrosulfat in 120 *ccm* Wasser, filtriert und gibt dazu eine Lösung von 10 *g* Weinsäure in 45 *ccm* 25%igem Ammoniak. Die Absorption von Luftsauerstoff mit dieser Lösung erfordert eine Zeitdauer von 7—8 Minuten.

Für die Bestimmung von Sauerstoff in Gas-Luft-Gemischen kann man nach einem Vorschlag der Martin Böhme, G. m. b. H.[2]) ein Gerät verwenden, das im wesentlichen ein Gaselement in Kompensationsschaltung mit Elektroden aus aktiviertem Platin enthält, wobei die eine Elektrode von einem konstanten Strom von Elektrolytwasserstoff, die andere von dem zu untersuchenden Gasgemisch umspült wird.

Zur Bestimmung der Reinheit von technischem, chlorhaltigem Phosgen kann man nach einem Vorschlag von C. D. Nenitzescu und C. Panä[3]) wie folgt verfahren. Man leitet das Gas zunächst durch ein waagerecht angeordnetes, gewogenes Rohr A, das mit metallischem Antimon gefüllt ist. Dieses bindet das freie Chlor unter Bildung von Antimontrichlorid, ohne das Phosgen anzugreifen. Das letztere wird daraufhin in einer 10%igen alkoholischen Kalilauge quantitativ absorbiert und ebenfalls durch Wägung bestimmt. Um das gesamte abgemessene Phosgenvolumen zu absorbieren, leitet man zum Schluß Luft durch das Gerät.

Bei der üblichen technischen Gasanalyse können nach Untersuchungen von J. R. Branham[4]) erhebliche Fehler dadurch entstehen, daß einzelne Gase, wie vor allem Kohlendioxyd, Äthan, Äthylen, Acetylen, Propan, Propylen oder Butan sich in merklichem Maß in Gummiverbindungen und Hahnfetten auflösen. Bei Untersuchung dieser Gase ist es daher zweckmäßig, die Größe des Fehlers durch eine Blindbestimmung zuvor zu ermitteln oder Gummiverbindungen möglichst vollkommen zu vermeiden. Dies gilt vor allem für die Untersuchung von Propan und Butan enthaltenden Gasgemischen. Im einzelnen wurde die Löslichkeit der verschiedenen Gase in einem 8 *cm* langen Stück Gummischlauch im Verlauf einer 10 Minuten langen Berührungsdauer zu folgenden Werten festgestellt: Kohlendioxyd 0,25 *ccm*, Äthan und Acetylen 0,35 *ccm*, Propan 0,80 *ccm*, Propylen 1,0 *ccm* und Butan 2,5 *ccm*.

Auf verschiedene Fehlermöglichkeiten bei der exakten

[1]) Ukrain. chem. Journal **7**, Wiss. Teil 94 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2562 (1933). — [2]) F. P. 723965; durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 900 (1934). — [3]) Bulet. Societ. de Chimie din România **15**, 45 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3890 (1933). — [4]) Bureau Standards Journ. Research Paper **12**, Nr. 661, 353 (1934).

Gasanalyse nach J. S. Haldane hat M. Kleiber[1]) aufmerksam gemacht. Bei jeder Bestimmung soll Temperaturgleichheit innerhalb eines Grades eingehalten werden, um beispielsweise Veränderungen der Löslichkeit der Gase in Kalilauge, die bei verschiedenen Temperaturen verschieden ist, und somit ein Übertreten von gelöstem Sauerstoff in die Gasphase zu vermeiden. Es wird daher ein kombiniertes Gerät vorgeschlagen, bei dem man in einer ersten Probe nur die Kohlensäure und in einer zweiten darauf Kohlensäure + Sauerstoff bestimmt. Die Absorptionspipette für Sauerstoff ist ferner derart eingerichtet, daß Wasser aus der Bürette nicht in die Pyrogallollösung überfließen kann.

Die möglichen Fehlerquellen bei der Verbrennungsanalyse von Gasen hat R. S. Jakovlew[2]) besprochen. Für eine vollständige und genügend schnelle Verbrennung ist eine Temperatur von 1050° erforderlich, wobei die Verbrennungsdauer von Methan bei größeren Konzentrationen immer noch 7—10 Minuten beträgt. Im einzelnen hat sich ferner die Anwendung eines Quarzverbrennungsrohres gegenüber einem Platinrohr als geeigneter erwiesen, da in dem letzteren eine meßbare Gasadsorption stattfindet. Als Absperrflüssigkeit wird Kochsalzlösung empfohlen. Um die Hauptfehlerquelle der Löslichkeit der Kohlensäure in der Absperrflüssigkeit auszugleichen, hat es sich ferner als zweckmäßig erwiesen, nach jedem Überleiten durch das Verbrennungsrohr eine Kohlensäureabsorption vorzunehmen.

Für die Verbrennung der brennbaren Anteile in einem Gasgemisch hat die Mono G. m. b. H.[3]) ein Gerät folgender Art ausgearbeitet. Das Gasgemisch wird zunächst über hocherhitzten Palladiumasbest als Katalysator geleitet, wobei der im Gas enthaltene Sauerstoff mit brennbaren Anteilen reagiert, darauf werden die übrigen brennbaren Gasbestandteile über erhitztem Kupferoxyd oxydiert.

Für die Bestimmung der Reinheit von Stickoxydul hat A. L. Chaney[4]) Angaben über dessen Wasserlöslichkeit und elektrische Leitfähigkeit veröffentlicht.

Untersuchungen über den Stickoxydgehalt in verschiedenen Brenngasen hat V. Porrazzo[5]) durchgeführt. Er konnte dabei zeigen, daß bei der Trockenreinigung des Gases eine Abnahme des Stickoxydgehaltes um 38,5—100% eintritt. Die Wirksamkeit der Masse wurde als abhängig von dem restlichen Ammoniakgehalt des Gases gefunden; es ergab sich, daß in völlig ammoniakfreiem Gas eine Entfernung des Stickoxyds nicht mehr stattfindet. Ferner konnte festgestellt werden, daß die Harzbildung im Gas proportional seinem Gehalt an Stickoxyd ist.

[1]) Journ. of Biol. Chem. **101**, 583 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3459 (1933). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 333 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1676 (1934). — [3]) E. P. 392881; durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2300 (1933). — [4]) Current Res. Anesthesia Analgesia **12**, 42 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1897 (1933). — [5]) Gas Age-Rec. **72**, 123, 134 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3222 (1933).

Nach Untersuchungen von H. Tropsch und W. J. Mattox[1]) stellt Maleinsäure bei 100° ein geeignetes Absorptionsmittel für die quantitative Bestimmung von Butadien in Gasgemischen dar. Diese Bestimmungsmethode wird durch die gleichzeitige Anwesenheit anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe und von Acetylen (bis zu Konzentrationen von 15%) nicht beeinflußt.

Als Absorptionsgefäß dient hierbei eine Spezialpipette, die mit Glaskugeln gefüllt ist und in die vor Beginn der Absorption 2 *g* frisch destilliertes und auf 100° erhitztes Maleinsäureanhydrid eingefüllt werden. Als Verdrängungsflüssigkeit in der Pipette dient Quecksilber. Als Reaktionsprodukt entsteht hierbei Tetrahydrophthalsäureanhydrid (Schmp. 103—104°).

In einem synthetischen Gasgemisch, bestehend aus 84,5% Stickstoff, 10,1% Isobutan ($C_4H_{10}$) und 5,4% Butadien ($C_4H_6$) konnte das letztere bis auf 0,1% genau bestimmt werden, während das Isobutan vollkommen unbeeinflußt blieb. Die gleiche Genauigkeit wurde mit Crackgasen bei bis zu 15% Acetylengehalt erreicht.

Ein Gerät für quantitative Heliumbestimmungen in Gasen haben kürzlich F. E. E. Germann, K. A. Gagos und C. A. Neilson[2]) beschrieben.

Das Rohr C (Abb. 55) enthält 30 *g* Holzkohle, von der nach Kühlung mit flüssiger Luft sämtliche Gasbestandteile außer Helium und etwas Neon adsorbiert werden. Das modifizierte Mc Leod-Manometer E ermöglicht eine Messung des Volumens und des Druckes des Ausgangsgases sowie des Restgases nach der Adsorption. Das Volumen der Bürette unterhalb des Hahnes 1 und der Strichmarke unterhalb E beträgt 142,6 *ccm*, ferner darf der Höhenunterschied zwischen 1 und dem Quecksilberstand in D die Höhe des Barometerstandes nicht erreichen.

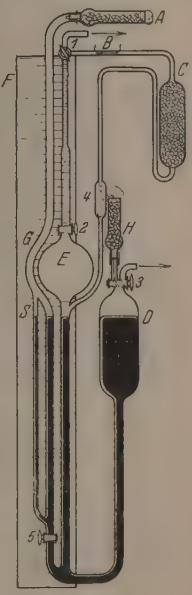


Abb. 55.

Das Evakuieren des Gerätes erfolgt durch zwei bei 1 und 3 angeschlossene Quecksilberpumpen, die Kontrolle des Volumens erfolgt bei B, wobei das Hauptrohr durch Einschmelzen von zwei Platinelektroden zu einer Plückerschen Entladungsröhre ausgestaltet ist. Die Rohre A und H sind mit getrocknetem Chlorcalcium gefüllt.

Zu Beginn der Bestimmung wird das System B, C, E durch entsprechende Stellung der Hähne 1 und 3 mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert, darauf wird Hahn 2 geöffnet und Hahn 5 geschlossen. Mittels eines Heizmantels erhitzt man das Gefäß C $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 360°, wobei die adsorbierten Gase über 4, 2 und 1 von der Pumpe abgesaugt

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 104 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 215 (1934).

werden. Durch Drehen von Hahn 3 läßt man trockene Luft nach D einströmen, wobei das Quecksilber in E ansteigt. Wenn letzteres den Hahn 1 erreicht hat, wird dieser geschlossen und D wiederum evakuiert. Das Ventil bei 4 öffnet, bezw. schließt sich je nach dem Quecksilberstand in E. Nunmehr ist der Druck in C größer als in E, so daß das Gas von C nach E strömt. 1 bleibt weiterhin geschlossen, bis das Quecksilber den Hahn 1 nahezu erreicht hat, und erst daraufhin wird das in dieser Bürette, die im obersten Teil auf 0,01 *ccm* und im unteren auf 0,1 *ccm* unterteilt ist, enthaltene Gas durch Öffnen von 1 abgezogen. Dies wird in kurzen Zwischenräumen wiederholt, bis die Kohle vollkommen entgast ist und das Plückerrohr vollkommenes Vakuum anzeigt.

Nunmehr wird die Heizung der Kohle abgestellt, man läßt diese auf Zimmertemperatur abkühlen und über Nacht stehen, worauf das Vakuum erhalten bleiben muß. Daraufhin führt man die mit konz. Schwefelsäure getrocknete Gasprobe bei 1 in das Gerät ein, nachdem vorher durch Öffnen von 3 Luft nach D eingeströmt ist, bis das Quecksilber in E den Hahn 1 erreicht hat. Während des Einfüllens der Probe wird ferner der Hahn 5 geöffnet. Nach Bestimmung des Gasvolumens unter Berücksichtigung des Drucks und der Temperatur wird 5 geschlossen und durch Drehen von 1 die Gasprobe langsam über B und C geleitet, wobei die Kohle mittels flüssiger Luft gekühlt wird. 3 wird nach der Atmosphäre zu geöffnet. Nach 10 Minuten langer Adsorptionsdauer besteht das Restgas nur noch aus Helium und Neon, dessen Vorhandensein qualitativ durch Einschalten der Plückerröhre festgestellt wird.

1 wird wieder geschlossen, durch Evakuieren von D der Quecksilberstand in E erniedrigt und das Restgas über 4 nach E gesaugt. Das Gerät dient jetzt als Quecksilberpumpe, indem das in E befindliche Gas in der Bürette zwischen 1 und 2 komprimiert wird. Nach Schließen von 2 wiederholt man dies sechs- bis achtmal, öffnet 5 und 2 und bestimmt das Restgasvolumen.

Bei der Untersuchung von Gasen mit einem Heliumgehalt von 0,24—0,52% betrug der Fehler im Höchstfall 0,01%.

Für die Untersuchung der Zusammensetzung geringer Mengen von etwa 1 *mg* eines Neon-Argon-Gasgemisches hat P. Clausing[1]) dieses in einer nach dem abgeschmolzenen Ende sich verengenden Glascapillare von bekanntem Volumen bei Zimmertemperatur stark komprimiert und daraufhin durch Eintauchen des Röhrchens in flüssigen Sauerstoff das Argon zur Kondensation gebracht. Dabei zeigte sich jedoch bei Anwendung von Gemischen bekannter Argon-Konzentration eine nur schlechte Übereinstimmung mit der wahren Zusammensetzung. Dies wird auf eine teilweise Lösung von Argon in dem stark komprimierten Neon, einer thermischen Diffusion gemäß dem Ludwig-Soret-Effekt und eine Erhöhung des Sättigungsdampfdruckes durch die Gegenwart des Neons zurückgeführt. Einwandfreie

[1]) Physica **13**, 320 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1527 (1934).

Werte wurden erst durch Verwendung eines für Temperaturen von etwa 90° absolut konstanten, empirisch gefundenen Dampfdruckwertes von 2200 *mm* Hg erhalten, und der Fehler soll daraufhin 5% nicht mehr übersteigen.

Die Abweichung der Naturgase von dem Boyleschen Gesetz der Konstanz des Produktes von Druck und Volumen haben A. Michels und G. W. Nederbragt[1]) zur Bestimmung des Taupunktes von Naturgasen herangezogen. Bei der Kompression eines derartigen Gases erhält man beim Auftragen des Druckes über dem Produkt von Druck und Volumen nach einem geradlinigen Verlauf einen scharf ausgeprägten Knickpunkt im Taupunkt, der nur noch von der Temperatur des Gases abhängig ist.

Da eine derartige Bestimmungsmethode für die Gewinnung verflüssigter Gase aus Natur- oder Crackgasen von außerordentlicher Bedeutung ist, wird das Prinzip der Meßmethodik in der Abb. 56 schematisch dargestellt. Die Apparatur besteht aus zwei etwa 600 *ccm* fassenden

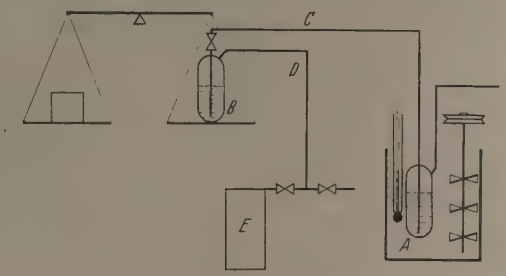



Abb. 56.

Hochdruckcylindern A und B, die durch eine Stahlcapillare C von 0,8 *mm* Innen- und 1,2 *mm* Außendurchmesser miteinander verbunden sind. C reicht je bis auf den Boden dieser Gefäße. Letztere sind ferner je zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt. A befindet sich in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf $\pm 0{,}01°$ genau eingehalten wird, B steht über die Capillare D mit einer Stickstoff-Flasche E in Verbindung und ist auf der Schale einer Waage aufgestellt, deren Empfindlichkeit 4 Teilstriche je Gramm beträgt. Für die Kompression des Gases in A wird das Ventil von E geöffnet, worauf der Druck des Stickstoffs Quecksilber nach A hinüberdrückt, dessen Menge durch den Gewichtsverlust von B gemessen wird.

Bei der Untersuchung eines Naturgases wurde der Kondensationsbeginn bei 0° zu 15,5 at und bei 10° zu 25,5 at festgestellt, während bei 21° kein Knickpunkt mehr erhalten wurde. Die kritische Temperatur dieses Gases lag somit unterhalb 21°.

Die Art der Durchführung einer auf dem gleichen Prinzip beruhenden verfeinerten Meßmethodik und des Baues des Thermostaten sind in der Originalarbeit einzusehen.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 165 (1934).

Eine Mikromethode zur Analyse von Gasgemischen durch Aufnahme der Druck-Temperatur-Kurven haben unter Zugrundelegung der Arbeit von N. R. Campbell[1]) J. J. S. Sebastian und H. C. Howard[2]) entwickelt.

Für die Durchführung einer Bestimmung genügt ein Gasvolumen von 1 *ccm*, die erforderliche Zeit beträgt 3—5 Stunden. Die Gasprobe wird ferner nicht aufgearbeitet, da nur physikalische Messungen durchgeführt werden. An Hilfsmitteln braucht man nur 1—2 *l* verflüssigten Stickstoff.

Hinsichtlich von Einzelheiten über den Bau und die Wirkungsweise der kompendiösen Apparatur muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Ein einfaches Gerät[3]) zur exakten Gasanalyse, insbesondere für die Bestimmung von Kohlensäure und Wasserdampf in geringer Konzentration hat P. Schuftan[4]) ausgearbeitet. Die Meßmethode beruht darauf, daß der gesuchte Gasbestandteil mit einem geeigneten Absorptionsmittel absorbiert und daraufhin die in dem abgeschlossenen Gasvolumen eingetretene Druck- und Volumenänderung mit Hilfe eines schräg liegenden Capillarmanometers gemessen wird. Die Fehlergrenze liegt bei $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ Vol-%. Einzelheiten über den Bau des Gerätes sind in der Originalarbeit einzusehen.

Eine neuartige Absorptionspipette für gasanalytische Untersuchungen hat R. Margaria[5]) beschrieben, wobei eine wesentlich innigere Mischung des Gases mit der Absorptionsflüssigkeit stattfindet. Zur Sauerstoffabsorption wird eine Lösung von 20 *g* Triacetylhydrochinon und 27 *g* Kaliumhydroxyd in 200 *ccm* Wasser empfohlen, in der das Triacetylhydrochinon sofort zu Oxyhydrochinon hydrolysiert wird, das daraufhin den Sauerstoff sehr schnell absorbiert.

Für die Untersuchung von Gasen hat sich I. Fagelston[6]) ein Gerät folgender Art schützen lassen: Dieses besteht im wesentlichen aus zwei nebeneinanderliegenden Rohren, die in ihrem mittleren Teil je zu einer Capillare verengt sind und an ihren oberen Enden durch mit Öffnungen bestimmter Weite versehene Platten abgeschlossen sind. Oberhalb der Capillaren sind die beiden Rohre mit einem mit einer Meßflüssigkeit gefüllten U-Rohr verbunden, fernerhin ist in einem der Rohre unterhalb der Capillaren ein Reduzierventil eingebaut. Das letztere wird so eingestellt, daß beim Hindurchleiten von Luft oder von einem anderen Vergleichsgas die Flüssigkeit im U-Rohr in beiden Schenkeln auf gleicher Höhe steht. Wenn dagegen durch eines der Rohre Luft, durch das andere das zu untersuchende Gas durchgeleitet wird, so erhält man im U-Rohr eine Druckdifferenz, die ein Maß für die Zusammensetzung des zu prüfenden Gases ist. Das Gerät eignet sich vor allem für Kontrollbestimmungen der Gleichheit irgendwelcher technischer Gase.

[1]) Proc. Phys. Soc. (London) **33**, 287 (1921). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 172 (1934). — [3]) Hersteller: Firma Riedel & Co., Essen. — [4]) Chem. Fabrik **6**, 513 (1933). — [5]) Journ. scient. Instrum. **10**, 242 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1897 (1933). — [6]) A. P. 1922939; durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 581 (1934).

Für die Kontrolle der gleichbleibenden Zusammensetzung von Gasen hat P. Malsallez[1]) ein Gerät folgender Art entwickelt. In den Gasstrom wird ein beiderseits offener Cylinder eingebaut, durch den ein Teilgasstrom hindurchfließt. Die Innenwandung des Cylinders ist mit einer radioaktiven Substanz überzogen; ferner werden in diesen mehrere isoliert angeordnete Elektroden in axialer Richtung eingebaut. Das Gas wird nunmehr der ionisierenden Wirkung der Teilchen ausgesetzt, die in einem elektrischen Feld emittiert werden, worauf der durch die elektrischen Ladungen der zerfallenden Gasmoleküle erzeugte Strom nach geeigneter Verstärkung ein Maß für die Zusammensetzung der Gase geben soll.

Ein Gerät[2]) zur Bestimmung von in Wasserdampf enthaltenen Gasen hat H. Claassen[3]) beschrieben. Das Meßprinzip beruht darauf, daß ein Teildampfstrom in einer Kühlschlange kondensiert wird, worauf die Volumina an kondensiertem Wasser und Restgas in einem Meßrohr, bezw. in einer Gasbürette gemessen werden. In dem Wasserkondensat wird ferner nach Zugabe von Baritwasser durch Rücktitration des Überschusses an diesem mit 0,1 n-Salzsäure die gelöste Kohlensäuremenge bestimmt. Schließlich kann das Restgas noch gasanalytisch auf seine Zusammensetzung untersucht werden.

J. Gollan[4]) hat kürzlich eine Gasmeßbürette folgender Art beschrieben. Man verbindet das eigentliche Gasmeßrohr mit einem zweiten parallel angeordneten Rohr, an das in Höhe der Nullmarke ein Überlaufrohr angesetzt ist. Die Füllung dieser drei Rohre erfolgt mit Wasser oder mit Quecksilber. Nach Schließen des am oberen Ende der Bürette angebrachten Dreiwegehahnes gegen die Atmosphäre wird die Bürette über ein von dem Hahn absteigendes Rohr mit dem Gefäß verbunden, in dem eine gasentwickelnde Reaktion stattfindet, wobei das entstehende Gasvolumen bestimmt werden soll. Das Gerät wird vor allem zur Harnstoffbestimmung in Urin empfohlen.

Die Wirkungsweise eines tragbaren Mikrodynamographen zur Analyse von Kohlenwasserstoffen hat J. Buchtala[5]) beschrieben. Das Gerät, bei dem der durch die Zündung des Brenngas-Luft-Gemisches auftretende Explosionsdruck graphisch aufgezeichnet wird, eignet sich z. B. für die Untersuchung von Methan- und Benzindampf-Luft-Gemischen.

Ein der Brandl & Co., Komm.-Ges.[6]) geschützter Apparat zur Bestimmung der Dichte von Gasen beruht auf folgendem Prinzip. Das zu prüfende Gas wird in ein 6—10 *m* hohes Standrohr eingeleitet, worauf die Druckdifferenz an dessen oberem und unterem Ende ein Maß für die Dichte des darin enthaltenen Gases darstellt. Um äußere Einflüsse auszuschalten, verwendet man dabei ein Rohr, das oben

[1]) E. P. 398722; durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2802 (1934). — [2]) Hersteller: Firma H. Faust, Köln, Neue Langgasse 4. — [3]) Zentrbl. f. d. Zuckerind. **41**, 587 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2708 (1933). — [4]) Rec. Fac. Quim. ind. agr. **2**, 158 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3459 (1933). — [5]) Chim. et Ind. **29**, Sonder-Nr. 6 bis 599 (1933). — [6]) E. P. 393507; durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2300 (1933).

U-förmig umgebogen ist und dessen beide Schenkel in den Raum hineinragen, in dem sich das zu untersuchende Gas befindet. Der Druckunterschied zwischen dem oberen und unteren Teil des Rohres wird mittels eines Differentialmanometers gemessen. Die Bestimmung des Druckes am oberen Rohrende erfolgt mit einem Meßrohr, das unten U-förmig umgebogen ist und in einem Schenkel mit Wasser, im anderen mit Quecksilber gefüllt ist. H. Brückner.

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

**W. Dehio.**

**Zur Analyse von Cassiteriterzen** gibt F. A. Feriantschitsch[1]) eine Methode zur Zinnbestimmung an, die auf folgender Reaktion beruht:

$$KBrO_3 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = KBr + 3\,SnCl_4 + 3\,H_2O.$$

Das überschüssige Bromat reagiert mit dem gebildeten Bromid nach der Gleichung:

$$KBrO_3 + 5\,KBr + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H_2O + 6\,Br.$$

Zur Titration kleiner Zinnmengen (0,1—20 *mg* Sn) benutzt man am besten 0,1 n-Jodlösung. Jod reagiert mit Zinn nach der Gleichung:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2\,J = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,J'.$$

Die Titrationen müssen in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen werden, zu welchem Zweck der Lösung kurz vorher festes Bicarbonat zugesetzt wird.

Man glüht die Probe zuerst zur Zerlegung der Schwefelverbindungen löst sie dann in konz. Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, verdünnt, filtriert den gebildeten Niederschlag ab und wäscht letzteren mit heißem Wasser und heißem 10%igem Ammoniak aus. Dann glüht man ihn im Tiegel unter Zugabe von Soda und Schwefel, löst die Schmelze in Wasser, filtriert und säuert das Filtrat mit Essigsäure an, wobei sich je nach dem Zinngehalt ein weißer oder gelber Niederschlag bildet. Man kocht die Mischung, filtriert, wäscht den Niederschlag, der vorwiegend aus $SnO_2$ besteht, mit Wasser aus, dem man etwas Essigsäure zusetzt, und verascht ihn. Hierauf wird er mit Ätzkali oder Ätznatron im Silbertiegel geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und in einen Stehkolben gegeben, welcher durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit einem zweiten Kolben verbunden werden kann. Die letzten Reste im Tiegel werden in konz. Salzsäure gelöst; die Lösung wird ebenfalls in den Kolben gegeben, dessen Inhalt mit etwas Methylorange versetzt. Zur Lösung gibt man etwas metallisches Zink oder Aluminium. Etwa 20—30 Minuten nach Beginn der Reduktion wird $^1/_3$—$^1/_2$ des Volumens an konz. Salzsäure zugegeben und bis zur völligen Lösung erhitzt. Dann nimmt man den Kolben von der Flamme, verbindet ihn mit dem zweiten, der so viel gesättigte Bicarbonatlösung enthält, daß das Glasrohr in diese eintaucht, und läßt die Flüssigkeit erkalten. Zur erkalteten Lösung setzt man schnell 10 *ccm* 0,1 n-Kaliumjodidlösung, sowie etwa 1 *g* festes

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 581 (1934).

Bicarbonat und sofort so viel von der 0,1 n-Bromidbromatlösung, daß sich die Lösung noch vor dem Auflösen des Bicarbonats braun färbt, und titriert danach mit Thiosulfat gegen Stärke zurück. Die Bromidbromattitration ist für höhere Zinnmengen (10—250 *mg* Zinn) geeignet. Bei kleineren Zinnmengen wendet man die Jodtitration an, indem man zur vorbereiteten Lösung 2—3 *ccm* Stärkelösung und 0,5 *g* Bicarbonat zugibt und dann schnell so viel 0,02 n-Jodlösung zusetzt, daß Bläuung eintritt. Dann gibt man noch 10 *ccm* Wasser und 3—5 *ccm* 0,1 n-Kaliumjodidlösung zu und titriert mit Thiosulfat zurück.

Die Methode eignet sich auch zur Zinnbestimmung in Bronzen, Schlacken, Eisenlegierungen usw. W. Dehio.

**Eine Schnellmethode zur Analyse von Konverter-Kupfer-Schlacke** veröffentlicht S. J. Feinberg[1]). Er vermeidet dabei die Kieselsäureabscheidung durch Sodaschmelze und Säurebehandlung unter Berücksichtigung der vorhandenen Magnetite und Ferrite durch Behandlung mit einem Reduktionsmittel. Als solches benutzt er Thiosulfat, welches beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in saures schwefelsaures Salz übergeht und damit die Zerlegung der Schlacke begünstigt. Zur Analyse verwendet Feinberg die fein zerstoßene und gesiebte Schlacke. Zur Einwage nimmt er sowohl das Abgesiebte, als auch proportional zu demselben die unzerkleinerten Kupferteilchen. Wenn die Probe z. B. 94,6% Abgesiebtes ergab, so verwendet man zu 1,6667 *g* Einwage nach der Berechnung $\frac{1{,}6667 \cdot 94{,}6}{100} = 1{,}5767$ *g* Abgesiebtes und 0,09 *g* Kupfer.

Die Einwage wird in einem Erlenmeyerkolben mit 5 *g* Thiosulfat und 40 *ccm* Schwefelsäure (1:1) bis zur Entwicklung von $SO_3$-Dämpfen erhitzt; dann gibt man nach dem Abkühlen 10 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Salpetersäure sowie 1 *ccm* Salzsäure zu und erhitzt wieder auf freier Flamme, bis zuletzt der Kolben mit $SO_3$-Dämpfen angefüllt ist. Man kühlt ab, verdünnt auf 100 *ccm*, setzt 1 *ccm* Salzsäure zu, erwärmt wieder und filtriert noch heiß vom Niederschlag ab, der aus $SiO_2$ und $PbSO_4$ besteht. Den Niederschlag spült man wieder in den Kolben zurück, erhitzt ihn mit 40 *ccm* Salzsäure von 5 Vol.-%, filtriert vom Ungelösten ab und wäscht letzteres mit heißem salzsauren Wasser aus. Die auf diese Weise abgeschiedene Kieselsäure enthält noch Eisenoxyd, welches man nach dem Abrauchen mit Flußsäure colorimetrisch bestimmen kann.

Zur Bestimmung des Kupfers verdünnt man das Filtrat auf etwa 300 *ccm*, erwärmt es auf 80° und leitet Schwefelwasserstoff ein. Den Niederschlag filtriert man ab und wäscht ihn mit warmem Schwefelwasserstoffwasser aus, welches im Liter 1—2 *ccm* Schwefelsäure und 5 *g* Ammonsulfat enthält. Das Filtrat und die Waschwasser dienen zur Bestimmung von Zink, Eisen, Aluminium und Calcium. Da der ausgewaschene Niederschlag noch Zinn enthält, so spült man ihn in ein Becherglas und gibt 10 *ccm* 20%ige Natriumsulfidlösung, 50 *ccm* Wasser und 2 *g* Ammonsulfat zu und erwärmt bis zum Kochen. Hierauf

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 583 (1934).

filtriert man durch dasselbe Filter und wäscht den Rückstand mit heißem Wasser aus, das im Liter je 5 *g* Natriumsulfid und Ammonsulfat enthält. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in konz. Salpetersäure, erhitzt bis zur völligen Lösung und bestimmt das Kupfer elektrolytisch.

Zur Bestimmung von Al, Ca, Fe und Zn befreit man das Filtrat der Kupferfällung durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff, gibt es in einen Meßkolben von 500 *ccm* und füllt auf.

Aluminium bestimmt man in 150 *ccm* der Lösung als Phosphat[1]) und multipliziert das erhaltene Gewicht mit dem Faktor 0,4185.

Calcium fällt man in Gegenwart von Zn, Fe und Al mit Oxalsäure unter Zugabe von 2—3 *g* Weinsäure in einer abgemessenen Menge der Lösung, nachdem man das vorhandene Eisen durch Zugabe von Brom oxydiert hat, und titriert das gefällte Oxalat zum Schluß mit Permanganat.

Das Eisen fällt man in einer abgemessenen Menge mit Ammoniak, reinigt es durch Umfällung und titriert es mit Permanganat. Zink wird nach der Methode von M. Galletti[2]) bestimmt.

Zinn wird in einer besonderen Einwage durch Lösen in heißer Salpetersäure, Verdünnen der Lösung, Zugabe von Ammonnitrat und nachherige Zugabe von Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird gesammelt, im Eisentiegel geglüht, dann mit Natriumperoxyd und Ätznatron geschmolzen. In der gelösten Schmelze bestimmt man das Zinn jodometrisch. Die letzten Spuren Kupfer und vorhandenes Antimon werden durch Zugabe von reduziertem Eisen entfernt. W. Dehio.

**Zur elektrolytischen Kupferbestimmung in Aluminiumlegierungen** schlagen J. A. Kljatschko und G. F. Burlak[3]) nachfolgende Arbeitsweise vor. Sie lösen dazu 1 *g* der Legierung in einer Mischung von 1 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84), 3 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und 20 *ccm* Wasser unter Erwärmen, verdünnen die Lösung auf 150 *ccm* mit Wasser und elektrolysieren unter Umrühren mit einer Spiralanode (1200 Umdrehungen 1 Min.) bei einer ständigen Temperatur der Lösung von 80° und einem Strom von 0,5—2 Amp. und 2—3 V. Die Dauer der Elektrolyse beträgt dabei 10 Minuten. W. Dehio.

**Zur Bestimmung von Eisen in Erzen** empfiehlt B. A. Sossnowski[4]) eine potentiometrische Titration an Stelle der Methode von Reinhardt-Zimmermann. Bei der vorgeschlagenen Methode wird der Endpunkt der Reaktion durch den Potentialsprung angezeigt, der durch den Potentialunterschied bei der Oxydation mit Bichromat in dem System FeII—FeIII und CrVI—CrIII bedingt ist. Bei den Versuchen wurde das Erz wie bei Reinhardt-Zimmermann gelöst, einschließlich der Oxydation von Zinnchlorür durch eine gesättigte Lösung von Sublimat, die Lösung dann im Titrationsgefäß auf 150 *ccm* verdünnt und mit 5—15 *ccm* Salzsäure (D 1,19) angesäuert. Der Salzsäuregehalt der Lösung soll nicht weniger als 15—20 Vol.-% betragen, da bei diesem Gehalt ein

[1]) Hierbei wird das Eisen mitgefällt. W. D. — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **14**, 189 (1875). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 585 (1934). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 605 (1934).

deutlicher Potentialsprung um 0.1 V für 0,03 *ccm* Bichromatlösung eintritt. Bei den Versuchen nach Reinhardt-Zimmermann und der potentiometrischen wurden mit der letzteren konstantere Werte als mit der ersteren erhalten, so z. B.

Reinhardt-Zimmermann: 56,47%, 56,35% und 56,58% Fe.
Potentiometrisch: 56,28% und 56,28% Fe.

W. Dehio.

**Zur Sulfatbestimmung in Kryolithen** auf gravimetrischem Wege benutzen A. A. Borkowski und N. A. Porfirjew[1]) die Methode von W. T. Schrenk und W. H. Ode[2]), indem sie das Fluor-Ion in salzsaurer Lösung als Borfluorid binden, damit es mit Chlorbarium nicht reagieren kann. Sie behandeln 1 *g* Kryolith in einer Platinschale auf dem Wasserbade 30 Minuten lang mit 25 *ccm* konz. Salzsäure, die bei Kochtemperatur mit Borsäure gesättigt ist. Nach dem Erkalten gießt man die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand durch Dekantieren fünfmal mit kaltem Wasser aus und bringt ihn dann auf das Filter, wo er so lange mit heißem Wasser gewaschen wird, bis alle Borsäure entfernt ist. Das Filtrat füllt man auf 300 *ccm* auf, erwärmt es zum Kochen und gibt zur heißen Flüssigkeit tropfenweise 15 *ccm* 10%iger Bariumchloridlösung, kocht noch 30 Minuten, läßt den Niederschlag sich absetzen und filtriert nach 12 Stunden ab. Das abfiltrierte Bariumsulfat wird wie üblich zur Wägung gebracht. W. Dehio.

**Zur Bestimmung des $SO_4''$-Ions in Gegenwart von Chromaten** haben G. W. Rabowski und G. W. Raskatowa[3]) sich bemüht, eine Methode auszuarbeiten, die während des Fabrikationsprozesses als laufende Kontrolle schnelle und möglichst genaue Resultate liefert. Die Methoden, die auf der Reduktion des Bichromats beruhen, nehmen zu viel Zeit in Anspruch. Deshalb haben die Verfasser eine Differenzmethode ausgearbeitet, die auf folgenden Reaktionen beruht:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,Ba(OH)_2 = 2\,BaCrO_4 + 2\,NaOH + H_2O$$
$$Na_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + 2\,NaOH$$
$$Ba(OH)_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2\,NaOH.$$

Praktisch verfährt man dabei in der Weise, daß man eine Probe von 25 *ccm* der Lösung in einem Erlenmeyerkolben mit 300 *ccm* Wasser verdünnt, und nach Zugabe von 100 *ccm* Ferrosulfatlösung deren Überschuß mit Permanganat titrimetrisch bestimmt. Der Verbrauch an Ferrosulfat ergibt das vorhandene Chromat.

Andere 25 *ccm* der Lösung gibt man in einen 200 *ccm*-Meßkolben, erhitzt zum Sieden und fügt langsam eine Lösung von 2 *g* Bariumhydroxyd in 100 *ccm* Wasser hinzu, bis die über dem ausfallenden Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Dann kühlt man ab, füllt zur Marke auf und filtriert die Flüssigkeit. 100 *ccm* des Filtrats gibt man in einen 200 *ccm*-Meßkolben, fügt eine abgemessene Menge Sodalösung bekannten Gehalts zu, läßt abkühlen und füllt zur Marke auf. Man filtriert

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 588 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 201 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 346 (1930). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 592 (1934).

wieder und bestimmt in 100 *ccm* des Filtrats durch Titration gegen Methylorange mit 0,1 n-Säure den Sodaüberschuß.

Aus der Differenz der für die Summe von Chromat und Sulfat einerseits und für Chromat andererseits gefundenen Werte ergibt sich der Gehalt an $SO_4$-Ion. Nach den angegebenen Resultaten erhält man mit der Methode keine ganz genauen, sondern um etwa 10% schwankende Werte, sie läßt sich aber dafür in etwa 1 Stunde ausführen. W. Dehio.

**Zur Bestimmung des Schwefels durch Verbrennung in Stählen, Gußeisen usw.** haben E. J. Fogelsohn, N. W. Kalmikowa und M. J. Pipinikirowskie[1]) die Methoden von K. Swoboda[2]) und W. Schulte[3]) nachgeprüft und die verschiedensten Arten, die Verbrennung zu leiten, untersucht. Aus der Arbeit, welche reichliches Tabellenmaterial enthält, ist zu ersehen, daß die Verbrennung in einem genau geregelten Sauerstoffstrom ausgeführt werden muß, daß der Rückstand nicht blasig erscheinen darf, daß die Verbrennungsrohre nicht verschlackt sein dürfen, daß sie nach je 10 Verbrennungen einer Kontrollanalyse unterworfen werden müssen und neue Rohre vorher gut durchzuglühen sind. Gut übereinstimmende Resultate wurden bei beiden Methoden bei grauem Gußeisen und Schmiedeeisen erhalten, während bei weißem Gußeisen die Resultate zu hoch waren; im übrigen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

G. G. Bogdanow[4]) hat ebenfalls die Verbrennungsmethoden zur Schwefelbestimmung nachgeprüft und sich dabei sowohl der Methoden von K. Swoboda (siehe oben) als auch des Verfahrens von C. Holthaus[5]) und der jodometrischen Methode nach J. Kassler[6]) bedient. Er empfiehlt die letztere Methode, weil sie am schnellsten auszuführen ist und keine besondere Apparatur erfordert. Die Verbrennung erfolgte in einem Marsofen bei 1250°; der Sauerstoff wurde vorher zum Trocknen durch Schwefelsäure und ein Rohr mit Phosphorpentoxyd geleitet. Als Vorlage diente ein Meßcylinder von 50 *ccm*, in welchen die Verbrennungsgase durch ein rechtwinkelig gebogenes, bis auf den Boden reichendes Glasrohr eintraten; die Vorlage war mit 20 *ccm* Wasser, einigen Tropfen Stärkelösung und 4 bis 5 Tropfen Jodlösung $^1/_{300}$ n beschickt. Es wurde stets dafür gesorgt, daß die vorgelegte Flüssigkeit blau gefärbt blieb und der Überschuß mit Jod dann mit Thiosulfat zurücktitriert.

W. Dehio.

## III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

**L. Fresenius.**

**Literatur.** H. Saechtling, Hochpolymere organische Naturstoffe. Der Feinbau pflanzlicher und tierischer Gerüstsubstanzen und des Kautschuks. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1935. Preis geb. RM. 8.—.

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 607 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **77**, 269 (1929). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **46**, 327 (1907). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 613 (1934). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 126 (1929); **85**, 390 (1931). — [6]) Stahl u. Eisen **53**, 1336 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 76 (1934).

Auf beschränktem Raum wird eine Darstellung des Feinbaus der pflanzlichen und tierischen Gerüstsubstanzen und des Kautschuks gegeben. Nacheinander werden die Strukturanalyse mit Röntgenstrahlen und die Konstitutionsermittlung durch organisch-chemische Methoden behandelt. Auf der so gewonnenen Grundlage werden dann die besonderen Eigenschaften der hochpolymeren Stoffe besprochen.

L. Fresenius.

## 2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

**O. Frhr. v. Lupin. W. Dehio.**

**Äther.** A. Lalande[1]) gibt zur Bestimmung von Äther bei Gegenwart von Wasser, Alkohol und Aldehyd folgendes direktes Verfahren an. Durch die ätherhaltige Mischung wird ein Luftstrom gesaugt; die mit Äther-, Aldehyd- und Alkoholdampf beladene Luft wird zunächst durch eine mit konz. alkalischer Permanganatlösung beschickte Waschflasche geleitet, wobei der Aldehyd und der Alkohol beseitigt werden. Der Äther wird in einer sich anschließenden Waschflasche, die 30 *ccm* einer konz. Bichromatlösung von bekanntem Gehalt und 30 *ccm* Schwefelsäure enthält, oxydiert. Der Überschuß an Bichromat wird jodometrisch zurückgemessen. Es muß zuvor ein empirisch zu bestimmender Faktor, der von der Konzentration der Schwefelsäure und der Bichromatlösung abhängig ist, ermittelt werden. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 2\%$. Sollte eine größere Genauigkeit ($\pm 0{,}5\%$) verlangt werden, so muß der Äther durch Verbrennen über CuO bestimmt werden. Zur Vermeidung von Explosionen wird zwischen Absorptionsgefäß und Verbrennungsrohr eine 1 m lange U-förmige Capillare, die mit Wasser zu kühlen ist, geschaltet. — L. W. Green und R. E. Schoetzow[2]) geben ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung geringer Mengen von Peroxyd in Äther an, das in folgender Modifikation des U.S.P.X-Verfahrens[3]) besteht: 100 *ccm* Äther werden im Glasstopfenkolben (250 *ccm*) mit 20 *ccm* absolutem Alkohol gemischt, mit einer frisch bereiteten Lösung von 1 *g* $K_2CdJ_4$ in 5 *ccm* Eisessig (36%ig) versetzt und gemischt. Etwa ausgeschiedenes Kalium-Cadmiumjodid wird durch Zutropfen von Wasser gelöst. Eine nach 1stündigem Stehen im Dunkeln auftretende Gelbfärbung (Jod), die gegen einen weißen Hintergrund beobachtet wird, zeigt die Anwesenheit von Peroxyd an. Der Inhalt des Kolbens wird mit 0.02 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung in kohlendioxydfreiem Wasser ohne Stärkelösung titriert. Gegen Ende der Titration verschließt man den Kolben, schüttelt kräftig und titriert zu Ende. 1 *ccm* 0,02 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 9.008 *mg* $(C_2H_5)_2O_2$ in 1 *l* Äther. Sauerstoff und Acetaldehyd stören nicht. Das Verfahren eignet sich auch zum Nachweis und zur Bestimmung geringer Mengen Peroxyd in Wasser. Grenze der Bestimmbarkeit $< 1:10^6$ Peroxyd in Äther.

[1]) Mem. Poudres **25**, 104 (1932 33); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1555 (1933). — [2]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 412 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 583 (1933). — [3]) Verfahren des Arzneibuchs der Vereinigten Staaten von Amerika, 10. Auflage.

Über eine quantitative Isolierung des Äthers aus verdünnten Lösungen berichten A. A. Benedetti-Pichler und F. Schneider[1]). Schon früher empfahlen die Verfasser[2]) eine Methode zur qualitativen Abtrennung des Äthyläthers aus sehr verdünnten Lösungen. Nun beschreiben sie eine Methode, welche die quantitative Ätherbestimmung gestattet, ohne aber Anspruch darauf zu machen, einen bis ins letzte getriebenen Grad von Genauigkeit zu besitzen. Dazu sind andere Bestimmungsmethoden in großer Zahl vorhanden. Es ist aber manches Mal von Interesse, z. B. für arzneigesetzliche Arbeiten, den Äther als solchen zu bestimmen.

Die Apparatur sei kurz beschrieben, doch sei für Einzelheiten ni technischer Hinsicht auf die Originalarbeit verwiesen. Für die Versuche wurden 10—400 *mg* Äther in 50—100 *ccm* Wasser gelöst. Der Apparat (Abb. 57) besteht aus dem Destillierkolben A mit langem bei f erweiterten und dann verengtem Hals g, der Vorlage B und einem Kühlgefäß C. Das Destillationsrohr ist am oberen Ende bei h nach unten gebogen und hat dort eine lichte Weite von 2 *mm*. In die Kolbenwand ist ein Rohr a eingeschmolzen, durch welches der Kolben gefüllt, bezw. durch c entleert werden kann. Während der Destillation wird dieses Glasrohr bei b mittels eines Glasstabes d verschlossen. Das abwärts gebogene Ende reicht, durch k und l gedichtet, in eine Vorlage hinein. Diese Vorlage besteht aus einem kalibrierten Zentrifugenrohr, in welchem direkt die Menge Äther in *cmm* oder *mg* abgelesen werden kann. Der schmalste Teil der Vorlage hat eine lichte Weite von 2 *mm*, welche sich nach oben zu auf 4 *mm* erweitert. Der Inhalt des unteren Teiles (30 *mm* Höhe) ist 150 *cmm*, der des oberen Teiles (30 *mm* Höhe) ist 350 *cmm*. Die Röhre wurde mit destilliertem Wasser kalibriert. Durch das umgebogene Ende wird ein Kupferdraht von 0,5 *mm* gezogen, um die Kondensation des Äthers in der Vorlage zu erleichtern.

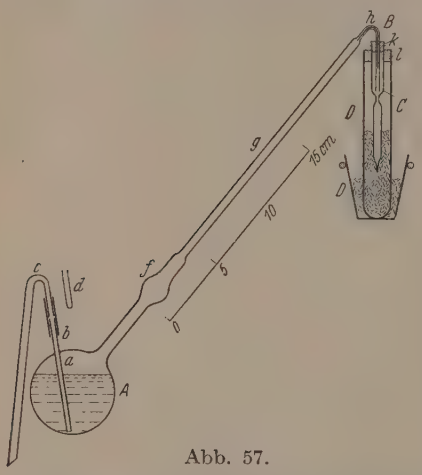


Abb. 57.

Vor der Ausführung des Versuchs müssen das Destillationsgefäß und besonders das Steigrohr ganz trocken sein. Zur Erleichterung des Siedens wird fein granuliertes Zink in den Kolben gegeben und daraufhin die verdünnte Ätherlösung. Die Vorlage wird mit einem Gemisch von

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 255 (1933). — [2]) Diese Ztschrft. **86**, 69 (1931).

festem Kohlendioxyd und Aceton gekühlt. Mittels eines Mikrobrenners wird nun der Kolben so erhitzt, daß etwas oberhalb des Kolbens ein Ring kondensierter Flüssigkeit erscheint. Die Flamme wird nun so reguliert, daß der Ring langsam gegen oben bis zum umgebogenen Teil fortschreitet. An dem kalten Kupferdraht kondensiert sich der Äther leicht und sammelt sich in der Vorlage an. Noch während des Erhitzens wird die Vorlage abgenommen, um zu verhüten, daß beim umgekehrten Vorgang Flüssigkeit in den Kolben gesaugt wird. Die Vorlage wird nun in einer Zentrifugenhülse steckend zentrifugiert. Nach beendetem Versuch wird der Kolben durch Heber entleert, der verlängerte Teil wieder getrocknet und die neue Flüssigkeit wieder eingefüllt.

Der Äther wurde mittels einer Pipette mit langen capillaren Enden eingewogen. Es zeigte sich, daß eine Ätherlösung, welche eisgekühlt aufgehoben wurde, fast keinen Verlust an Äther aufwies.

O. Frhr. v. Lupin.

**Benzolsulfosäuren.** Da die quantitative Bestimmung der Mono- und Dibenzolsulfosäuren bei der Fabrikation von Phenol und Resorcin eine wichtige Rolle spielt, so haben A. J. Kiprianow und E. D. Suitsch[1]) eine indirekte Methode dazu ausgearbeitet, die einerseits auf der Feststellung der Gesamtacidität und andererseits auf der Bestimmung der trockenen Kalisalze beruht.

Das Äquivalentgewicht der Benzolmonosulfosäure beträgt 158,12, das der Benzoldisulfosäure 119,1; 196,23 ist das Mol.-Gew. des Kaliumsalzes der Mono- und 157,2 das halbe Mol.-Gew. des Kaliumsalzes der Disulfosäure. Ist nun

x die Menge der Monosulfosäure in *g*,
y die Menge der Disulfosäure in *g*,
A die Gesamtacidität der Einwage in *ccm* 0,1 n-Lauge,
S das Gesamtgewicht der getrockneten Kalisalze,

so lassen sich die beiden Unbekannten x und y aus den nachfolgenden Gleichungen berechnen:

$$1. \quad \frac{10000}{158{,}13}\,x + \frac{10000}{119{,}1}\,y = A$$

$$2. \quad \frac{196{,}23}{158{,}13}\,x + \frac{157{,}2}{119{,}1}\,y = S.$$

Aus dieser Formulierung ergibt sich dann folgende Gleichung zur Berechnung des Prozentgehaltes aus der Einwage P.

$$\% \text{ Monosulfosäure} = \frac{405{,}4\,.\,(S - 0{,}0157\,A)}{P}$$

$$\% \text{ Disulfosäure} = \frac{305{,}4\,.\,(0{,}0196\,.\,A - S)}{P}.$$

Die in jeder Masse vorhandene freie Schwefelsäure muß direkt bestimmt und ihre Acidität von der Gesamtacidität in Abrechnung gebracht werden.

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 623 (1934).

Der Gang der Analyse ist danach der, daß man 3—4 *g* der Masse in Wasser löst und auf 250 *ccm* auffüllt. In 25 *ccm* bestimmt man in üblicher Weise durch Fällung mit Chlorbarium die Schwefelsäure. Dann pipettiert man noch zweimal 25 *ccm* der Lösung in verschiedene Kölbchen, titriert in beiden die Gesamtacidität mit 0,1 n-Kalilauge gegen Phenolphthalein, spült die Lösungen in Platinschalen und dampft sie auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Die Schalen mit den Trockenrückständen trocknet man zuerst bei niedrigerer Temperatur, welche man langsam auf 250—280° steigert bis zur Erreichung eines konstanten Gewichtes. Wird die Trocknung zu schnell und bei höherer Temperatur vorgenommen, so verspritzt die Masse leicht und es entstehen Verluste. Sollte die sulfurierte Masse nicht klar erscheinen, so muß sie filtriert werden.

Die ganze Analyse ist sehr sorgfältig auszuführen, da schon kleine Ungenauigkeiten, wie bei allen indirekten Analysen, den Fehler stark erhöhen. W. Dehio.

---

## IV. Spezielle analytische Methoden.

### 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

**L. Fresenius. R. Strohecker.**

**Literatur.** A. Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans, Handbuch der Lebensmittelchemie. 2. Band. Allgemeine Untersuchungsmethoden. 2. Teil: Chemische und biologische Methoden. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis geb. RM. 148.60.

Der zweite Teil des zweiten Bandes des in erfreulich raschem Tempo erscheinenden Handbuchs der Lebensmittelchemie enthält die eigentlich chemischen Methoden des Nahrungsmittelchemikers. Wir sehen von einer Aufzählung aller einzelnen Abschnitte des 1200 Seiten umfassenden Bandes ab und begnügen uns mit der Feststellung, daß wir bei der bisherigen Durchsicht überall den Eindruck gewonnen haben, daß die Beschreibung der einzelnen Untersuchungsverfahren mit der größten Sorgfalt und Sachkunde von berufenster Hand erfolgt ist. Die Literatur ist bis in die neueste Zeit berücksichtigt. Im Anschluß an die chemischen Methoden werden dann noch die biologischen und mykologischen Untersuchungsverfahren behandelt.

E. Gerfeldt, Unsere Nahrungs- und Genußmittel, ihre Zusammensetzung, ihre Verfälschung und die lebensmittelrechtlichen Bestimmungen. Verlag von Georg Thieme, Leipzig 1935. Preis kart. RM. 4.—.

Der Einführung der Ärzte und auch der sonstigen Verbraucher in die Lebensmittelgesetzgebung und ihre große Bedeutung für die Volkshygiene dient das kleine Buch von Gerfeldt. Es werden die wichtigsten Bestimmungen wörtlich, andere auszugsweise mitgeteilt; ferner wird gezeigt, welche Anforderungen an die einzelnen Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände zu stellen sind.

H. Patzsch, Nahrungsmittelkontrolle nach amtlichen Methoden. Verlag von Curt Kabitzsch, Leipzig 1935. Preis geb. RM. 4.80.

Die amtlichen Vorschriften für die Untersuchung der Lebensmittel sind zum großen Teil in zahlreichen Sonderverordnungen oder Entwürfen zu solchen enthalten. Dadurch sind sie namentlich für Studierende schwer zugänglich. Um diesem Mangel abzuhelfen, hat der Verfasser die wichtigeren Vorschriften zusammengestellt. In vielen Fällen wird die sehr knappe Darstellung allerdings doch ein Zurückgehen auf die überall angeführte Originalliteratur notwendig machen, um so mehr, als ja schon die amtlichen Vorschriften selbst meist von einer Begründung oder Erläuterung der Vorschriften absehen. Gerade bei der Einführung von Studenten in die Nahrungsmittelchemie sollte aber alles rezeptmäßige Arbeiten sorgfältig vermieden werden. L. Fresenius.

**Untersuchung von Bier, Würze und Hefe.** Zur Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten in Würze und Bier mit Hilfe der Fehlingschen Lösung äußert sich E. Rothenbach[1]). Der Verfasser zeigt, daß die Werte für Rohmaltose, Saccharose und Dextrin in Würze und Bier innerhalb der Fehlergrenzen der einzelnen Zuckerbestimmungen schwanken, wenn man nach der allgemein üblichen und der von R. Laster[2]) empfohlenen Berechnungsart vorgeht. Abweichungen ergeben sich jedoch bei ein und derselben Malzextraktlösung, wenn man vergleichende Untersuchungen nach Wein, Bertrand und Kjeldahl-Bertrand durchführt.

P. Kolbach und R. Buse[3]) beschreiben eine Methode zur Bestimmung der kolloiden Eiweißstoffe in Würze durch Adsorption mit aktiver Kohle. Ausschlaggebend für die Adsorption mit aktiver Kohle ist die Schütteldauer, die Kohlemenge, der $p_H$-Wert, der Extraktgehalt sowie die Kochdauer der Würze. Die Verfasser besprechen ferner den Einfluß des Kochens mit Salzsäure auf den adsorbierbaren Stickstoff der Würze und die Adsorbierbarkeit der niedrig molekularen Eiweißabbauprodukte. Vergleichende Untersuchungen zwischen Ultrafiltration und Adsorption zeigten Übereinstimmung bezüglich des durch Kohle adsorbierten und des durch das Ultrafilter abgeschiedenen formoltitrierbaren Eiweißstickstoffes. Es handelt sich dabei um Eiweißstoffe mittlerer und höherer Molekülgröße.

Die Keimfähigkeit physiologisch unreifer Gerste bestimmt

---

[1]) Wochenschrft. f. Brauerei **50**, 189 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1799 (1933). — [2]) Wochenschrft. f. Brauerei **50**, 11, 21 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3015 (1933). Der Anteil eines Zuckers an der Gesamtkupferabscheidung eines Gemisches beliebig vieler Zuckerarten ist bestimmt durch seine Menge und dem der Gesamtkupferabscheidung

$$\text{Glucose-Cu} = \text{Glucose} \cdot \frac{\text{Gesamt-Cu}}{\text{Gesamtreduktion (berechnet als Glucose)}}$$

$$\text{Maltose} = (\text{Gesamt-Cu} - \text{Glucose-Cu}) \cdot \frac{\text{Gesamtreduktion (berechnet als Maltose)}}{\text{Gesamt-Cu}}$$

— [3]) Wochenschrft. f. Brauerei **50**, 249 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2909 (1933).

O. Heinisch[1]) in der Weise, daß er zunächst die Spelzen der Gerste entfernt und dann die Gerste keimen läßt. Derartige Gerstenkörner keimen schon einige Tage nach Erreichen der botanischen Reife und geben dann normale Keimziffern.

J. Satava[2]) hat die Bestimmung des Malzextraktes nach der Treberauslaugungsmethode einer Nachprüfung unterzogen. Der Verfasser macht auf zwei Fehlerquellen aufmerksam, und zwar erstens auf den Fehler der für die Extraktsbestimmung verwendeten Zuckertabelle und zweitens auf den Fehler, der durch die Würzeverdampfung während der Filtration hervorgerufen wird. Diesen Fehler kann man jedoch durch Berechnung nach der Proportionalitätsmethode ausschalten. Weitere Versuche zeigten, daß der Auslaugungsextrakt der Kongreßwürze im Durchschnitt 0,8% niedriger liegt als der übliche Kongreßextrakt.

W. Piratzky[3]) fand, daß durch Verwendung von Diastase „Merck" in der Gerstenanalyse eine Vereinfachung erreicht wird und gleichzeitig die Fehlerquellen verringert werden. Es besteht außerdem dabei die Möglichkeit, die Gerstenextrakte auf ihre Bestandteile hin zu untersuchen.

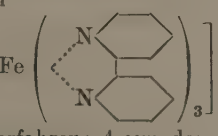
Auf einem neuen Wege empfiehlt H. Krwawnik[4]) die Bestimmung der Farbe im Malz. Ausgehend von der Eigenschaft der Malzauszüge entsprechend ihrer Farbstärke mehr oder weniger große Mengen optisch aktiver Strahlen zu absorbieren, empfiehlt der Verfasser, die Lichteindrücke standardisierter Brandscher Lösungen photographisch festzulegen und mit den in gleicher Weise erhaltenen Photogrammen der Malzwürzen zu vergleichen.

A. Heiduschka und Elisabeth Bischoff[5]) haben die Methoden zur Bestimmung der diastatischen Kraft in Malzen und Malzextrakten von W. Windisch und P. Kolbach[6]) und A. Pollak[7]) und Egloffstein miteinander verglichen. Nach Windisch-Kolbach erhielten die Verfasser gut übereinstimmende Werte, während nach Pollak-Egloffstein keine reproduzierbaren Werte erzielt wurden. Die Zeit des Kochens von Arrowrootkleister ist von erheblichem Einfluß auf die Werte. Während man die Verzuckerungstemperatur von 20° leicht konstant halten kann, ist dies auf die Dauer von 30 Minuten bei der Temperatur von 37,6° nicht der Fall. Die Verfasser geben deshalb der Windisch-Kolbachmethode den Vorzug. Bei weiteren Untersuchungen[8]) konnten feste Beziehungen zwischen beiden Methoden nicht beobachtet werden. Die Verfasser empfehlen für die Praxis die Methode Pollak-Egloffstein, für wissen-

[1]) Wochenschrft. f. Brauerei **50**, 305 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 475 (1934). — [2]) Böhm. Bierbrauer **61**, 47 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2673 (1934). — [3]) Wochenschrft. f. Brauerei **51**, 33 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2052 (1934). — [4]) Wochenschrft. f. Brauerei **50**, 165 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2909 (1933). — [5]) Ztschrft. f. d. ges. Brauwesen **56**, 53 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3060 (1933). — [6]) Wochenschrft. f. Brauerei **42**, 139 (1925); vergl. auch diese Ztschrft. **72**, 454 (1927). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 455 (1927). — [8]) Ztschrft. f. d. ges. Brauwesen **56**, 57 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3496 (1933).

schaftliche Prüfungen die Methode Windisch-Kolbach. Im Gegensatz zu A. Heiduschka und Elisabeth Bischoff konnte M. Hamburg[1]) einen Vorteil der Windisch-Kolbachmethode nicht erkennen. Auch die Abänderung der Pollak-Egloffsteinmethode, bei der die Temperatur von 37,6° auf 20° ermäßigt wird, hält dieser Verfasser für nicht zweckmäßig.

Ein hoher Eisengehalt im Bier führt zu verschiedenen Fehlern, der Schaum wird gelblich, das Bier nimmt einen Tintengeschmack an, die Vollmundigkeit leidet. Eisenbestimmungen mit Hilfe der Rhodaneisenreaktion lieferten unzuverlässige Ergebnisse. G. Bode[2]) empfiehlt nunmehr eine recht empfindliche Methode mit Hilfe von $\alpha$, $\alpha'$-Dipyridyl. Ferro-Ion bildet in saurer Lösung mit der Base $\alpha$, $\alpha'$-Dipyridyl das nachstehende komplexe Kation



Nachstehend das Arbeitsverfahren: 1 *ccm* des zu untersuchenden Bieres wird in einem 100 *ccm*-Kolben mit 0,5 *ccm* reiner konz. Schwefelsäure und 1 *ccm* Perhydrol zerstört. Bei unvollkommener Zerstörung werden noch einige Tropfen Perhydrol zugefügt. Zur Überführung des Eisens in Ferroform gibt man zu der klaren Lösung nach der Zerstörung 0,5 *ccm* Natriumsulfitlösung und erhitzt, bis weiße Nebel entweichen. Auf Eisenfreiheit der Reagenzien und der Apparatur (Brenner, Drahtnetze usw.) ist besonders zu achten. Nach dem Abkühlen der Lösung setzt man 1—2 Tropfen 1%ige alkoholische Paranitrophenollösung zu und neutralisiert tropfenweise mit konz. Ammoniak. Ein Überschuß an Ammoniak wird mittels n-Schwefelsäure beseitigt, bis die Gelbfärbung eben verschwindet. Man führt die Lösung dann unter Nachspülen mit je 2 *ccm* 0,005 n-Schwefelsäure in ein graduiertes Reagensrohr über und füllt mit derselben Schwefelsäure auf 8,5 *ccm* auf. Dann setzt man 0,5 *ccm* Natriumsulfitlösung und 1 *ccm* einer 0,5%igen Dipyridyllösung zu und mischt durch Umgießen in ein zweites Reagensrohr. Bei Anwesenheit von Eisen tritt eine mehr oder weniger starke Rotfärbung auf. Da die Dipyridyleisenfärbung sehr beständig ist, kann man sie gut zu colorimetrischen Vergleichen mit Standardlösungen verwenden. Die Untersuchungen zeigten, daß der Eisengehalt normaler Biere meist unter 1 *mg* im *l* lag, was 1 $\gamma$ in 1 *ccm* Bier entspricht. — Bode zeigt an einem weiteren Versuch, wie leicht Bier Eisen aufzunehmen vermag. Eine 330 *ccm* fassende Flasche Bier, in die ein 18 *qcm* großes Eisenblech gestellt wurde, hatte nach 3 Stunden 11 *mg* im *l*, nach 144 Stunden 135 *mg* Eisen im *l* aufgenommen.

Einen Beitrag zur Bestimmung der Bindefestigkeit der Kohlensäure im Bier haben H. Fink und E. Berwald[3]) geliefert. Sie haben eine Methode ausgearbeitet, bei der die Bindefestigkeit indirekt

[1]) Brau- u. Malzind. **26**, 153 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 626 (1934). — [2]) Wochenschrft. f. Brauerei **50**, 321 (1933). — [3]) Wochenschrft. f. Brauerei **50**, 326 (1933).

durch Messen der Geschwindigkeit der Kohlensäureentbindung (*ccm* $CO_2$ je Zeiteinheit) beurteilt wird. Zunächst wird auf volumetrischem Wege die Gesamtkohlensäure bestimmt; weiterhin wird die unter bestimmten Bedingungen in gewissen Zeiten aus dem Bier entwickelte Kohlensäuremenge gemessen. Beide Werte werden dann in Beziehung gesetzt. Nachstehend die Arbeitsweise: Die Originalbierflaschen bleiben 24 Stunden in Eis verpackt stehen. Durch Öffnen der Flaschen läßt man den Überdruck entweichen. Nach 5 Minuten entnimmt man mit eisgekühlter Pipette 15 *ccm* Bier, indem man das Bier mit Hilfe eines Gummiballgebläses in die Pipette drückt (erste Füllung verwerfen!). Man läßt in einen eisgekühlten 25 *ccm*-Erlenmeyerkolben laufen und schließt den Kolben dann an eine Gasbürette an. Die Temperatur im Wasserbad des Thermostaten beträgt $0^0$. Man stellt jetzt die Gasmeßbüretten auf Teilstrich 0 ein und schüttelt die Kölbchen mittels automatischer Schüttelvorrichtung gleichmäßig. Alle 5—10 Minuten wird die entwichene Kohlensäure, ohne das Rührwerk abzustellen, isobarometrisch abgelesen. Als Maß für die Geschwindigkeit der Kohlensäureentwicklung dient die innerhalb 1 Stunde entwickelte Kohlensäure, ausgedrückt in Prozenten der Gesamtkohlensäure. Um den in obiger Versuchsanordnung festgelegten Wert für entwickelte Kohlensäure auf Prozente der Gesamtkohlensäure umzurechnen, multipliziert man mit dem Faktor $T = \frac{a \cdot 10^4}{15 \cdot b \cdot c}$, a = Gewicht von 1 *ccm* $CO_2$ bei der herrschenden Temperatur und dem herrschenden Barometerstand, b = spez. Gew. des Bieres, c = Gesamtkohlensäure in 100 *g* Bier. Trägt man einerseits die Zeit in Minuten, andererseits die prozentualen Kohlensäurewerte in ein Kurvensystem ein, so kann man aus dem mehr oder weniger steilen Anstieg der Kurven Schlüsse auf die Bindefestigkeit der Kohlensäure ziehen.

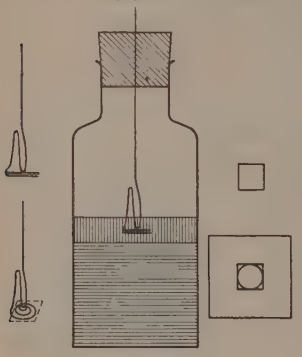


Abb. 58.

Über eine bequeme Methode zum Nachweis von Saccharin in Bier und anderen Getränken berichten Vl. Staněk und P. Pavlas[1]): 100 *ccm* der zu untersuchenden Flüssigkeit werden in eine weithalsige 200 *ccm*-Flasche gegeben und mit 1—2 *ccm* konz. Schwefelsäure angesäuert. Schäumende Flüssigkeiten werden von Kohlensäure und Schaum durch Schütteln und Stehenlassen befreit. Zu alkoholfreien Getränken gibt man 5 *ccm* Alkohol. Man überschichtet dann mit 20—25 *ccm* Äther und verschließt nunmehr mit einem Kork, der mit einer 25%igen $CaCl_2$-Lösung getränkt worden ist, um ihn weich zu halten und um Ätherverluste zu vermeiden. Der Kork wird mit einem dünnen Nagel durchbohrt; durch die entstandene Öffnung wird ein Draht aus Nickel, Messing, Argentan oder Nichrom gesteckt, der eine flache Spirale und eine Schlinge trägt (Abb. 58). Man schiebt zwischen

[1]) Ztschrft. f. Zucker-Ind. d. Tschechoslowak. Republik 58, 313 (1933/34).

Spirale und Schlinge ein mit Wasser befeuchtetes kleines Papierquadrat ($20 \times 20$ *mm*), das in folgender Weise präpariert wird: 50 *g* Filtrierpapierabschnitte werden in einer Flasche mit Wasser zu einem gleichmäßigen Brei geschüttelt. Der Papierbrei wird dann auf 5 *l* verdünnt und mit 25 *g* gebrannter, in Wasser aufgeschwemmter Magnesia versetzt. Man saugt dann die Papiermasse auf einem mit Leinfilter belegten Büchnertrichter ab. Die Papierscheiben werden getrocknet und zu den Quadraten $20 \times 20$ *mm* geschnitten. Nach dem Aufsetzen des Stropfens wird das Filter in die Ätherschicht geschoben und an einem ruhigen Ort 12 bis 20 Stunden sich selbst überlassen. Man zieht dann den Draht heraus, läßt abtropfen, spült bei Gegenwart von Stoffen mit starkem Aroma mit Äther ab und trocknet auf einer Glastafel. Die Ecken des Quadrates unterwirft man nun der Geschmacksprüfung. Auf diesem Wege sind noch 0,001% Saccharin erkennbar. Bei Brausepulvern und dergl. stört unter Umständen ein süßschmeckender Stoff, offenbar Glycyrrhizin, das sich aber bei einiger Übung geschmacklich vom Saccharin unterscheiden läßt. Man kann durch Behandeln mit Magnesiumpermanganatlösung das Glycyrrhizin oxydieren und so die Geschmacksprüfung ohne diese Störung vornehmen.

Mit dem Nachweis von Bierhefe in Preßhefe hat sich Arne Boas[1]) befaßt. Als maßgebend sieht der Verfasser die Verfahren von A. Bau, bezw. A. Herzfeld[2]) an, die auf der Tatsache beruhen, daß nur untergärige Hefe (Bierhefen) Melibiose vergären. Wenn auch einige Preßheferassen hierzu imstande sind, so handelt es sich nach dem Verfasser sehr wahrscheinlich um Infektionen, die den Wert der Methode nicht herabsetzen, zumal keine der in der Preßhefefabrikation verwendeten Heferassen mit den Ausnahmehefen übereinstimmen. Außer auf den oben angeführten Unterschied zwischen Bierhefe und Preßhefe weist der Verfasser noch auf andere Unterschiede hin: 1. auf die verschiedene Salzempfindlichkeit der beiden Hefen, die sich unter Umständen im Backversuch zu erkennen gibt, 2. auf das verschiedene Färbevermögen der Hefen unter verschiedenen Bedingungen, 3. auf das stark verschiedene Cytochromspektrum beider Hefen und schließlich 4. auf die mikroskopische Unterscheidung, die allerdings große Übung erfordert. — Was das Cytochromspektrum angeht, so zeigt Preßhefe (Bäckereihefe) folgende Banden: im Orange bei 604, im Hellgrün bei 564, im Grün bei 549, im Dunkelgrün bei 532—512, Bierhefe zeigt folgende Banden: im Grün bei 568—544, im Dunkelgrün bei etwa 534—514. Was die Gärversuche angeht, so kann aus ihnen eine bestimmte Grenze für die entwickelte Kohlendioxydmenge angegeben werden, bei der kleine Mengen Bierhefe in Preßhefe feststellbar sind. Verwendet man 0,4 *g* Hefe zur Raffinosegärung im Einhornkölbchen, so liegt diese Grenze bei 2,3 *ccm*. Werden mehr als 2,3 *ccm* Kohlendioxyd entwickelt, so liegt Beimischung von Bierhefe vor.

Eine rasche Bestimmungsmethode der Magnesia in Brauwässern, enthärteten Wässern usw. mit Kaliumpalmitatlösung

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **25**, 22 (1934). — [2]) Brennereikalender S. 382 (1929).

beschreibt F. M. Wieninger[1]). Die Bestimmung wird in folgender Weise durchgeführt: Zunächst pipettiert man 100 *ccm* des zu untersuchenden Wassers in einen 250 *ccm*-Kolben und titriert nach Zusatz von 3 Tropfen Methylorange mit 0,1 n-Salzsäure. Durch Multiplikation mit 2,8 erhält man die Carbonathärte. Man erhitzt jetzt zum Sieden und setzt zu der siedenden Lösung 2 *ccm* 3%ige Essigsäure und 5 *ccm* gesättigte Natriumoxalatlösung. Man läßt auf $^1/_3$ des Volumens einkochen (20—25 Minuten) und filtriert dann in einen anderen 250 *ccm*-Kolben, der bei 100 *ccm* eine Marke trägt. Man spült mit heißem Wasser nach und wäscht das Filter aus, bis das Filtrat 100 *ccm* beträgt. Man läßt gut verschlossen erkalten, setzt 1 *ccm* 1%ige neutrale Phenolphthaleinlösung zu, titriert mit 0,5 n-Natronlauge auf schwach Rot und bringt die Rotfärbung durch Zugabe von 0,1 n-Salzsäure soeben zum Verschwinden. Man hat so den Neutralpunkt eingestellt. Mit der gegen Kalkwasser eingestellten Kaliumpalmitatlösung titriert man nun auf stark Rot, und zwar auf dasselbe Rot, das bei der Einstellung erreicht wurde. Die Titration soll nicht zu schnell erfolgen, da die Umsetzung anfänglich langsam verläuft. In gut verschlossenem Zustand ist der Phenolphthalein-Vergleichston, im Dunkeln aufbewahrt, lange haltbar. Die Methode lieferte bei reinem Magnesiumcarbonat gute Vergleichswerte.

Nach E. Helm[2]) genügt keine der bisherigen Methoden zur Schaumbestimmung den Anforderungen. Der Verfasser beschreibt eine neue Methode, die auf der Schaumbildung durch freien Fall nach Chr. Rask[3]) beruht. Das Verfahren ist erheblich abhängig von der Temperatur und vom Volumen. Es zeigt sich weiter, daß der Totalschaum vom Kohlensäuregehalt des Bieres, nicht dagegen vom Restschaumgehalt abhängig ist.

R. Strohecker.

## 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

**L. Fresenius. P. Haas. K. Fresenius. R. Strohecker. H. Brückner.**

**Literatur.** E. Berl, Chemische Ingenieur-Technik. Band II. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis geb. RM. 110.—.

Der vorliegende zweite Band der Chemischen Ingenieur-Technik ist den Grundfragen jedes Betriebes, der Anlage und der Energiewirtschaft einschließlich der Fragen der Wärmeübertragung, der Einrichtung der Dampfkessel und der Behandlung des Frischwassers und Abwassers gewidmet. Weiter werden die Kältetechnik, die Verdichtung und Förderung von Luft und Gasen, das Fördern flüssiger und fester Stoffe, das Speichern und Trocknen und schließlich die Einrichtung der industriellen Öfen besprochen. Diese kurze Übersicht zeigt, welche Fülle von Material der Band enthält. Die sachverständige Darstellung bietet dem jungen Chemiker die Möglichkeit, den technischen Fragen von vornherein mit

[1]) Wochenschrft. f. Brauerei **50**, 354 (1933). — [2]) Wochenschrft. f. Brauerei **50**, 241 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3208 (1933). — [3]) Wochenschrft. f. Brauerei **42**, 76 (1925); vergl. diese Ztschrft. **72**, 460 (1927).

dem richtigen Augenmaß gegenüberzutreten und dient dem bereits in der Technik Stehenden als überaus nützliche Auskunftsquelle.

A. Herzog, Mikrochemische Papieruntersuchung. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis geb. RM. 28.50.

Dies auf jahrzehntelangen eigenen Untersuchungen und Erfahrungen des Verfassers beruhende Buch stellt eine wesentliche Bereicherung der analytischen Spezialliteratur dar. Alle für die zahllosen Füllstoffe, Aufstrichsmassen und Imprägnierungsmittel der Papierindustrie in Betracht kommenden Nachweismethoden sind kurz, aber mit großer Sorgfalt beschrieben. Außerdem sind sehr wertvolle Analysenschemen beigegeben, ebenso eine Beschreibung aller in Betracht kommenden Reagenzien und eine ganze Reihe nützlicher Tabellen der Eigenschaften der verschiedenen Stoffe. Dieser auf 140 Seiten zusammengedrängte Text wird ergänzt durch Beigabe von 280 ausgezeichneten Abbildungen der bei den einzelnen mikrochemischen Reaktionen auftretenden Erscheinungen.

L. Ivanovszky, Ozokerit und verwandte Stoffe. I. Band: Einführung in die Rohstofflehre und Technologie der wachsverarbeitenden Industrien unter besonderer Berücksichtigung des Ozokerits. Verlag von A. Hartleben, Wien und Leipzig 1935. Preis geb. RM. 8.—.

Die Technologie der Wachsverarbeitung ist in weitem Umfang Geheimnis der betreffenden Hersteller, so daß es an Hand der Literatur nur in wenigen Fällen möglich ist, sich ein klares Bild davon zu verschaffen, wie im einzelnen Fall gearbeitet wird. Es ist deshalb zu begrüßen, daß hier ein neuer Versuch gemacht wird, dies schwierige Gebiet zusammenfassend darzustellen. Ivanovszky gibt in zahlreichen Tabellen und Zusammenstellungen ein sehr reichhaltiges Material, das sicherlich auch jedem Analytiker, der sich mit der Untersuchung dieser so schwer erfaßbaren und in ihrer Zusammensetzung ständig wechselnden Stoffe zu befassen hat, mancherlei nützliche Hinweise bringt.

J. Leick, Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1935. Preis geb. RM. 9.—.

Die als 33. Band der „Technischen Fortschrittsberichte" erschienene Behandlung aller Wasserfragen kann durchaus empfohlen werden. Das kleine Buch setzt jeden Betriebsleiter in den Stand, sich bei auftretenden Schwierigkeiten zu helfen und die Ursachen, soweit möglich zu erkennen. Es ist aus der Praxis heraus für den Praktiker geschrieben.

L. Fresenius.

**Mikrochemie**[1]. Pflanzenchemie. Die Mikrobestimmung von reduzierenden Zuckern und Saccharose im Pflanzensaft führt Frank S. Schlenker[2]) wie folgt aus: Das Pflanzenmaterial wird, in ein Käsetuch (cheese cloth) gepackt, mit einem $CO_2$-Strom behandelt; nach Entweichen des $CO_2$-Überschusses wird der Saft hydraulisch aus-

[1]) Fortsetzung des Berichtes in Heft 7/8 dieses Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **101**, 312 (1935). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **102**, 29 (1933).

gepreßt. 1 oder 2 *ccm* Saft verdünnt man in einem Zentrifugenrohr (mit Marke bei 15 oder 50 *ccm*) auf 10 *ccm*. Nach Zusatz von 1—2 *ccm* gesättigter Bleiacetatlösung wird zentrifugiert. Man setzt 10%ige $Na_2HPO_4$-Lösung bis zur Bläuung von Bromthymolblau zu, füllt zur Marke auf und zentrifugiert wieder. Bestimmung: Ein aliquoter Teil (je nach der vorhandenen Saccharosemenge) wird in einem Folin-Zuckerprobierglas[1]) gegen Methylrot angesäuert und mit 2 Tropfen 0,5%iger Invertase Wallerstein versetzt. Die zur Einstellung des richtigen $p_H$-Wertes erforderliche Säuremenge wird durch eine Vergleichsprobe bestimmt. Nach 2stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird alkalisiert (etwa $p_H = 8$). Zur Bestimmung reduzierender Zucker wird eine aliquote Menge von 1 oder 2 *ccm* in ein Folin-Zuckerröhrchen oder Probierglas gebracht und nach der geeignetsten Methode bestimmt, entweder gegen eine Standardreihe oder mittels Korrekturtabelle. Standards: Mit 2 Tropfen Invertase und äquivalenten Mengen von Glucose oder invertiertem Rohrzucker. Verglichene Methoden: Die von H. C. Hagedorn und B. N. Jensen[2]), die „Kupfermethode" von O. Folin[3]), die „Mikromethode" von O. Folin[4]) und folgende Modifikation letzterer Methode: Die Carbonat- und $K_3FeCy_6$-Lösung wurden vereinigt [3 *g* ($K_3FeCy_6$) umkrystallisiert und 10 *g* $Na_2CO_3$ (wasserfrei), zu 500 *ccm*; für jede Bestimmung 2 *ccm*]. Für die Colorimetrie wurden Folinröhrchen verwendet, für die Titrimetrie Proberöhren (2,5 × 20 *cm*). Sowohl für die Mikromethode als für die „Kupfermethode" wurde ein Gelbfilter nach O. Folin und H. Malmros[5]) benutzt. Die Cu-Methode bewährte sich am besten.

In Blütenblättern, meist weißen und gelben, auch in anderen Pflanzenteilen, wiesen A. Guilliermond und R. Gautheret[6]) die Oxyflavonverbindungen durch die Methode von G. Klein und O. Werner[7]) nach. (Krystallisation der Oxyflavonverbindung als Chlorid mittels Salzsäuredämpfen bei 40°: Gelbe, gebogene Nadeln, einzeln oder gehäuft, bezw. große Sphärokrystalle, meist nahe den Zellwänden.) Die Oxyflavonverbindungen sind in der Vakuole gelöst. Von den Mikroreaktionen der Vakuolen seien nur die näher beschrieben, welche die beste Unterscheidung von Oxyflavonen und Tanninen ermöglichen: a) Oxyflavone: Lösungen von Pb-Acetat: Reichliche, feine, lebhaft gelbe Fällung. $K_3FeCy_6$ + etwas Ammoniak: Sehr blaß braunrot. Kupferacetat: Lebhaft gelb (sehr charakteristisch). Ammonium-Chloromolybdat und Natriumacetowolframat: Blaßgelbfärbung. $K_2Cr_2O_7$, besser $CrO_3$: Gelbbraun (blaß, aber sehr scharf). Alkaloide: Keine Fällung. b) Mikrochemische Untersuchungen am Tannin der Spirogyren-

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **62**, 306 (1923). — [2]) Biochem. Ztschrft. **135**, 46 (1923); vergl. diese Ztschrft. **68**, 317 (1926). In diesem Falle unanwendbar. — [3]) Journ. of Biol. Chem. **82**, 83 (1929). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **77**, 421 (1928); **81**, 231 (1929); vergl. diese Ztschrft. **97**, 454 (1934). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **83**, 115 (1929); vergl. diese Ztschrft. **97**, 454 (1934). — [6]) Compt. rend. soc. de biologie **112**, 537 (1933); siehe dieselben, Compt. rend. **196**, 369 (1933). — [7]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **143**, 9 (1925).

vakuolen: Lösungen von $K_3FeCy_6 + NH_4OH$: Rote Fällung. Cu-Acetat: Ebenso. Ammonchloromolybdat und Na-Acetowolframat: Rotgelbe Fällungen. $K_2Cr_2O_7$ und $CrO_3$: Braune Fällung. Alkaloide: Zuerst viele farblose Körnchen, stark lichtbrechend, mit Brownscher Bewegung, bald zu großen Kugeln verschmelzend. Beste Unterscheidung durch $K_2Cr_2O_7$. (Als weitere Reagenzien für Oxyflavone und Tannine wurden Alkalien, Fe-Salze, $OsO_4$, $AgNO_3$, Uranylacetat und Vitalfarbstoffe angewendet.) — Das Gelingen der Kleinschen Methode scheint nicht nur von der Konzentration der Oxyflavonverbindung in der Vakuole, sondern auch von der chemischen Konstitution der Vakuolenflüssigkeit abzuhängen. Die angegebenen Reaktionen gestatten nicht, Oxyflavonverbindungen und Tannine nebeneinander in der Vakuole nachzuweisen. In diesem Fall können Oxyflavonverbindungen nur nach Klein nachgewiesen werden. Falls diese Methode versagt, kann Pb-Acetat einige Hinweise geben (2 Mikrophotographien im Original).

R. Hofmann[1]) trennt nach J. Degrazia[2]) das gesamte Nicotin von 1 *g* Tabak durch Wasserdampfdestillation quantitativ von Albumin und nichtflüchtigen Alkaloiden und bestimmt es mikrochemisch durch Fällung aus 100 *ccm* Destillat mit Silicomolybdänsäure, 24stündiges Stehenlassen, Filtrieren mittels Berliner Filterstäbchens, Reduzieren des Niederschlages mit einer ammoniakalischen Glycerinlösung und Colorimetrie der entstandenen Molybdänlösung. Abweichung von den gravimetrisch erhaltenen Resultaten höchstens 1,5% (Nicotinmengen unter 2 *mg*).

Zum Studium des enzymatischen Aufbaus von Insektenkörper- und Pflanzensäften mischen B. N. Sastri und M. Sreenivasaya[3]) auf einem Filtrierpapierstreifen (7,5 *cm* × 1,25 *cm*) 1 Tropfen Substratlösung und 1 Tropfen Probelösung und lassen den Probestreifen nebst einem Kontrollstreifen 30—60 Minuten unter einer feuchten Glasglocke. Diastase, Inulase, Invertase, Emulsin werden durch Ziegelrot- bis Orangefärbung des gedämpften Fehlingtüpfelfleckes nachgewiesen, Emulsin ebenso und durch 0,5%ige Indicanlösung, Behandlung mit Lauge und Liegen an der Luft: Blaufärbung. Lipase: Rotfärbung von 0,2%iger Olivenölemulsion und Methylrot. Butyrase: Rötung einer Äthylacetat-Wasseremulsion (2%ig) + Methylrot. Urease: Rosafärbung von 1%iger Harnstofflösung + Phenolphthalein (auch in bedeckter Tüpfelplattengrube). Amylase: Jodstärkereaktion mit 0,5%iger Stärkelösung in bedeckter Tüpfelplattengrube. Phenolasen: Blaufärbung von 1%iger Guajaktinktur. Tyrosinase: Braunfärbung von Tyrosin. P. Haas.

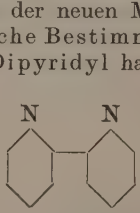
(Der Bericht wird fortgesetzt.)

**Bestimmung der Mineralstoffe in Pflanzen.** Eine Methode zur Bestimmung des Säure-Basengleichgewichts in Pflanzenaschen

[1]) Mit J. Vlădescu, Bul. Cultivărei Fermentărei Tutunului **21**, 357 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 468 (1933). — [2]) Mitt. d. Österr. Tabakregie **4**, 149 (1910); vergl. diese Ztschrft. **55**, 89 (1916). — [3]) Mikrochemie **14**, 159 (1934); siehe auch dieselben, Current Science **1**, 9 (1932).

teilt D. E. Frear[1]) mit. Er gibt zunächst einen Überblick über frühere Methoden und ihre Mängel, geht besonders auf die Methode Benedict-Denis[2]) mit ihrem Oxydationsgemisch ein und zeigt, wie beim Titrieren der entstehende Kupferhydroxydniederschlag leicht in Lösung befindliches Material absorbiert und so der Titration entzieht. Nachdem dann Versuche von B. Hartwell, J. Smith und S. Damon[3]) mit Calciumnitratlösung an der explosionsartigen Heftigkeit der Reaktion gescheitert waren, gelang es dem Verfasser, im Magnesiumnitrat das Reagens zu finden, welches geeignet war, bei guter Oxydationswirkung Schwefelsäure und Chlor festzuhalten. Methode: 2 *g* feingemahlenes Pflanzenmaterial werden in einen Porzellanbecher eingewogen, 10 *ccm* destilliertes Wasser unter Vermeidung von Verlust vorsichtig zugegeben; damit wird das Pflanzenpulver gut durchnäßt; sodann werden 25 *ccm* einer Lösung zugesetzt, welche 25 *g* $Mg(NO_3)_2.6\,H_2O$ auf 100 *ccm* enthält. Man mischt und erwärmt den Becher auf einer elektrisch geheizten Platte so, daß das Gemisch siedet, aber nicht heftig kocht. Man verdampft durch 3—4stündiges Erhitzen zur Trockne, jedoch nicht soweit, daß der Rückstand explosiv wird (wozu entsprechende Erfahrung gehört), nimmt den Becher von der Platte, bedeckt ihn und erhitzt ihn in einem elektrischen Ofen auf etwa 250° C. Nach 15 Minuten oder wenn augenscheinlich die erste Reaktion vorüber ist, erhöht man die Temperatur auf 500° C und setzt das Erhitzen so lange fort, bis die letzten schwarzen Kohleteilchen verschwunden sind, was meist in ¼ Stunde geschehen ist. Die Temperatur von 500° C soll nicht überschritten werden. Ist der Rückstand ganz oder nahezu weiß, so nimmt man den Becher heraus, läßt abkühlen und gibt vorsichtig 10 *ccm* Wasser zu, so daß die Asche sorgfältig durchnäßt wird. Man gibt dann aus einer Bürette 60 *ccm* Salpetersäure zu, erhitzt auf einer Heizplatte 3 Stunden gerade unter den Siedepunkt, führt dann die ganze Flüssigkeit samt etwaigem unlöslichen Rückstand in einen Erlenmeyerkolben über und titriert den Säureüberschuß mit n-Natronlauge und Methylrot als Indikator zurück; man mache blinde Versuche gleicher Art mit Zucker an Stelle des Pflanzenmaterials. Die Beleganalysen nach der neuen und der gewichtsanalytischen Methode nebeneinander zeigten gute Übereinstimmung; der erhebliche Zeitgewinn sichert der neuen Methode den Vorzug.

Über die colorimetrische Bestimmung des Eisens in Ernteprodukten mittels $\alpha$, $\alpha'$-Dipyridyl hat K. Scharrer[4]) gearbeitet. Das $\alpha$, $\alpha'$-Dipyridyl




gibt mit Ferri-Ionen in salzsaurer Lösung stark gefärbte Komplexver-

[1]) Journ. of Biol. Chem. **88**, 675 (1933). — [2]) 25 *g* Kupfernitrat + 25 *g* Natriumchlorid + 10 *g* Ammoniumnitrat auf 100 dest. Wasser. — [3]) Rhode Island Agr. Exp. Stat. Bull. S. 210 (1927). — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **33**, 336 (1934).

bindungen, die in bezug auf Farbtiefe, Empfindlichkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Säuren von anderen vorgeschlagenen Verbindungen, wie $\alpha$, $\alpha'$-Phenantrolin nicht erreicht werden. Die Methode erlaubt noch Mengen über 5 $\gamma$ Fe nachzuweisen, erst unter dieser Grenze wird sie unsicher. Die Säurekonzentration sei 0,1 n-Salzsäure. Man verascht trocken nach J. König[1]) oder naß nach A. Neumann[2]) und nach E. Wörner[3]). Trocken durch Schmelzen mit Natriumcarbonat oder Natriumacetat, mehrmaliges Ausziehen mit Wasser, Abfiltrieren von der Kohle, getrennte Veraschung der letzteren, Lösen der Asche in Salzsäure, Abscheiden und Abfiltrieren der Kieselsäure und Auffüllen des Filtrats, bis eine Lösung von nicht über 0,1 n-Salzsäure entsteht. Naß wird mit einem Gemisch gleicher Teile von konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure abgeraucht, die Kieselsäure abgeschieden, der Trockenrückstand in Salzsäure gelöst und wieder zu 0,1 n-Salzsäure aufgefüllt. Je 2 *ccm* solcher Lösung werden mit 1 *ccm* einer 1%igen Lösung von $\alpha$, $\alpha'$-Dipyridyl in 0,1 n-Salzsäure versetzt, mit 10%iger Natriumsulfitlösung auf 5 *ccm* aufgefüllt und nach 2 Stunden colorimetriert. Sollte bei Zusatz der Natriumsulfitlösung ein Niederschlag ausfallen, so ist dieser mit 1—2 Tropfen konz. Salzsäure in Lösung zu bringen. Dann wird nach 2 Stunden colorimetriert. Als Standardlösung dient eine 0,001 n-Lösung von $FeCl_3 . 6\,H_2O$, von der man 10 *ccm* mit 5 *ccm* der 1%igen salzsauren $\alpha$, $\alpha'$-Dipyridyllösung und 10 *ccm* 10%iger Natriumsulfitlösung versetzt; wenn nötig muß entsprechend verdünnt werden.

Zur Bestimmung von Eisen und Mangan in pflanzlichen Produkten verfahren A. Ponte und R. Allegrini[4]) wie folgt. Eisenbestimmung: Man verascht das Material, löst die Asche in warmer verdünnter Salzsäure, filtriert, behandelt das Unlösliche wiederholt mit sehr verdünnter Salzsäure, wäscht schließlich mit siedendem Wasser aus, oxydiert die vereinigten Filtrate mit wenig Salpetersäure, fällt nach Zusatz von gesättigter $NH_4Cl$-Lösung mit Ammoniak im Überschuß, kocht 20 Minuten lang, läßt mehrere Stunden absitzen, wäscht den Niederschlag auf kleinem Filter mit siedendem verdünnten Ammoniak aus, löst ihn durch Auftropfen von 20 *ccm* siedender 6%iger Schwefelsäure vom Filter und wäscht auf 100 *ccm* aus. Colorimetrische Fe-Bestimmung durch Vergleich mit einer Lösung von 8,607 *g* krystallisiertem Eisenammoniakalaun in 100 *ccm* Schwefelsäure von 6 Vol.% (1,0% FeIII).

Manganbestimmung: Man digeriert die Asche in mit Uhrglas bedecktem Becherglas mit konz. Salpetersäure in der Wärme längere Zeit, erhitzt zum Sieden, verdünnt mit Wasser, filtriert und behandelt das Ungelöste mit verdünnter Schwefelsäure nach. Das Filtrat wird stark eingeengt und schließlich mit Wasser auf 100 *ccm* gebracht. Colorimetrische

[1]) Die Untersuchung landwirtschaftlich und landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe 5. Aufl., I, S. 725 (1923). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **37**, 116 (1902) und **43**, 35 (1904); vergl. diese Ztschrft. **42**, 791 (1903); **43**, 15 (1904). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **15**, 732 (1908); vergl. diese Ztschrft. **51**, 591 (1912). — [4]) Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti **11**, 297 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 649 (1933).

Mn-Bestimmung durch Vergleich mit stark verdünnter Mn-Lösung (hergestellt aus $MnSO_4$). Je 25 *ccm* der Versuchs- und der Vergleichslösung werden nach Versetzen mit 5 *ccm* konz. Salpetersäure auf kleiner Flamme eben zum Sieden erhitzt. Man entfernt von der Flamme, setzt 0,5 *g* Bleisuperoxyd zu, kocht 3 Minuten lang auf, kühlt unter kaltem Wasser ab, führt in einen 100 *ccm*-Hahncylinder über, spült auf 60 *ccm* nach und mischt. Nach 4—5 Stunden haben sich die Lösungen geklärt und lassen sich colorimetrisch vergleichen.

Im Original werden Tabellen von Aschenanalysen der wichtigsten Gerbhölzer mitgeteilt.

Eine Bestimmung von Kalium in Pflanzen mittels silberhaltigen Natriumnitrits schlägt Iw. Tananaeff[1]) vor. Die Reaktion zwischen Kaliumsalzen und $Na_3Co(NO_2)_6$ eignet sich nicht zu Kaliumbestimmungen, da der entstehende Niederschlag zu lange zum Absitzen braucht. Beim Vermischen der Natriumkobaltnitrit- mit der Blei- und Silbersalz-Lösung entstehen nicht die reinen Verbindungen $NaPbCo(NO_2)_6$ bezw. $Na_2AgCo(NO_2)_6$, sondern es bildet sich ein Gemisch von $Na_3Co(NO_2)_6$ mit den komplexen Blei- und Silbernitriten, welch letztere man durch Zusatz von überschüssigem Natriumnitrit zum Blei- oder Silbersalz herstellen kann. Beim Fällen des Kaliums mit einem Reagens, welches $Na_3Co(NO_2)_6$ und die Blei- und Silbersalze enthält, entsteht ein Niederschlag, der nicht der einfachen stöchiometrischen Zusammensetzung entspricht und außer $KPbCo(NO_2)_6$, bezw. $K_2AgCo(NO_2)_6$ und $KAg_2Co(NO_2)_6$ noch Natrium und Krystallwasser enthält. Das Gewicht des durch Fällen des Kaliums mit dem Ag oder Pb enthaltenden Nitritreagens erhaltenen Niederschlags nimmt relativ mit der Abnahme der Kaliumkonzentration zu, weshalb es unmöglich ist, eine feststehende Korrektur auf Kalium vorzunehmen. Mittels eines empirischen Koeffizienten ist es aber möglich, eine rasche Kaliumbestimmung mit etwa 2% Genauigkeit vorzunehmen. In der von den übrigen Aschebestandteilen freien Lösung der Alkalien kann man in 2 Stunden mittels des Ag-haltigen Kobaltnitritreagenses Massen-Kaliumbestimmungen mit 2% Genauigkeit ausführen.

Eine colorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung des Kaliums in pflanzlichen Geweben teilen V. H. Morris und R. W. Gerdel[2]) mit: Der Preßsaft wird bei 55° C im Wasserbad geklärt, mit 1% Tierkohle geschüttelt, filtriert und 1 *ccm* davon in einem Zentrifugenglas mit 2 *ccm* Natriumkobaltnitritlösung von E. M. Emmert[3]) versetzt. Zur Herstellung des Reagenses werden 5,1666 *g* reines Natriumkobaltnitrit in 40 *ccm* destilliertem Wasser gelöst, ebenso 27 *g* kaliumfreies Natriumnitrit in anderen 40 *ccm* Wasser, worauf beide Lösungen gemischt, mit 6 *ccm* Essigsäure versetzt und auf 100 *ccm* aufgefüllt werden; man läßt 15—20 Minuten unter gelegentlichem Umschütteln stehen,

[1]) Wissensch. Nachr. Zuckerind. (ukrain.) **11**, 69 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1885 (1931). — [2]) Plant. Physiol. **8**, 315 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 915 (1933). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **14**, 573 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1206 (1932).

setzt dann 10 *ccm* 70%igen Alkohol zu und zentrifugiert, gießt ab und wäscht noch 2mal aus. Die Fällung spült man in einen 100 *ccm*-Meßkolben, löst durch Erwärmen im Dampfbad, läßt erkalten, füllt auf und pipettiert 25 *ccm* in einen Erlenmeyerkolben, versetzt sie mit 5 *ccm* 1%iger Cholinchloridlösung und 5 *ccm* Kaliumferrocyanidlösung und schüttelt, wobei eine der Menge des vorhandenen Kobalts direkt proportionale Grünfärbung entsteht, die man colorimetriert. Die Methode von H. R. D. Jacobs und W. S. Hoffman[1]) wurde für pflanzliches Material übernommen und gibt gleich gute Werte, wie die Chloroplatinat-Methode, ist jedoch in der Handhabung einfacher.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure mittels der Phosphormolybdänblau-Methode und deren Anwendung auf Pflanzenaschen schreibt J. Tischer[2]), daß diese an die Stelle umständlicher gravimetrischer Methoden getretene, vielfach angewendete Arbeitsweise durch viele Umstände stark beeinflußt werde. Sowohl die Menge der zur Bildung des von G. Denigès als

$$(MoO_2 . 4\,MoO_3)_2 . H_3PO_4 . 4\,H_2O$$

erkannten blauen Reaktionsprodukts nötigen Reagenzienzusätze als die Lösungsgenossen, also die in Aschen vorhandenen K-, Na-, Ca-, Mg-, Fe-, Mn-, $SO_4$-, Cl-Verbindungen, wirken nicht nur farbvermindernd und farbändernd, sondern auch farbvermehrend (Nitrate und Sulfate); die Temperaturunabhängigkeit der mit reinen Phosphatlösungen erzielten Blaufärbungen wird durch fremde Elektrolyte gestört, höhere Temperaturen bewirken in solchen Fällen tiefere Blaufärbungen. Der kolloidale Zustand des Phosphormolybdänblaus erklärt dieses Verhalten. Nach ausführlichen Erörterungen dieser störenden Einflüsse und ihrer Zurückdrängung entwickelt Tischer folgenden Arbeitsgang: Je 2 *g* feingemahlene Pflanzensubstanz werden verascht, die Asche wird mit Salpetersäure zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 1—2 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) und mit heißem Wasser gelöst; die unlösliche Kieselsäure wird abfiltriert und das Filtrat mit Wasser auf 200 *ccm* aufgefüllt — man kann auch naß mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure veraschen oder mit nachherigem Zusatz von Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd aufschließen. Je 1 *ccm* der Aschenlösungen, welcher 25—100 $\gamma$ $P_2O_5$ enthalten kann, wird im 100 *ccm*-Meßkölbchen auf etwa 85 *ccm* mit Wasser verdünnt, mit 2 *ccm* 0,01%iger Kaliumcyanidlösung versetzt und umgeschwenkt. Man läßt aus einer kalibrierten 1 *ccm*-Pipette je 1 *ccm* schwefelsaure Molybdänlösung [aus einem Raumteil 10%iger Ammonmolybdatlösung (Merck pro analysi mit Garantieschein) mit 3 Raumteilen einer 19,4 n-Lösung (entspr. 50 Vol.-%) von reinster Schwefelsäure (D 1,847), im Dunkeln aufbewahrt, lange Zeit haltbar] zufließen, schwenkt um, versetzt in rascher Aufeinanderfolge mit 3 Tropfen $SnCl_2$-Lösung und schwenkt jedes Kölbchen sofort nach Zugabe des Reduktionsmittels um, füllt zur Marke auf und

[1]) Journ. of Biol. Chem. **93**, 685 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3991 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **33**, 192 (1934).

schüttelt gründlich durch. Parallel dazu wird eine Standardlösung, die 50 $\gamma$ $P_2O_5$ enthält, in gleicher Weise behandelt. Man schütze vor Sonnenlicht und stelle nach dem Mischen ins Dunkle, lasse mindestens 30 Minuten stehen und vergleiche im Colorimeter. Bei gänzlich unbekanntem $P_2O_3$-Gehalt ist ein orientierender Vorversuch nötig, bei weniger als 25 $\gamma$ $P_2O_5$ muß eine andere Standardlösung vorbereitet werden. Es wird eine Urstandardlösung vorgeschlagen, die nach Sörensen 0,1533 *g* $KH_2PO_4$ im Liter enthält; durch Verdünnen:

von 25 *ccm* dieser Lösung auf 2 *l* erhält man eine Lösung, von der 1 *ccm* 1 $\gamma$ $P_2O_5$,
von 57,24 *ccm* dieser Lösung auf 2 *l* erhält man eine Lösung, von der 1 *ccm* 1 $\gamma$ P,
von 18,69 *ccm* dieser Lösung auf 2 *l* erhält man eine Lösung, von der 1 *ccm* 1 $\gamma$ $PO_4$
entspricht.

Es werden Anwendungen der Methode auf die $P_2O_5$-Bestimmung in Roggenkeimpflanzen zur Ermittlung des Phosphorbedürfnisses des Bodens ausführlich besprochen. Die Abweichungen von Parallelbestimmungen haben $\pm$ 0,8% nicht überschritten.

Im Anschluß hieran erwähne ich eine Arbeit von A. Sanfourche und B. Focet[1]) über Bildung und Entwicklung eines komplexen ferriphosphorsauren Calciumsalzes, die kein analytisches Interesse bietet und hinsichtlich deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß.

K. Fresenius.

**Die Bestimmung von labil gebundenem Schwefel in Gelatine und Proteinen** behandelt eine Arbeit von S. E. Sheppard und J. H. Hudson[2]). Die Verfasser gehen so vor, daß sie 5 *g* Gelatine in Stücke schneiden, die nicht länger als 0,635 *cm* sind. Man übergießt dann mit 25 *ccm* 1%iger Silberchloridlösung in starkem Ammoniak und läßt 1 Stunde quellen. Durch 2 Stunden langes Erhitzen auf 50° wird die Auflösung unterstützt. Während dieser Zeit ist regelmäßig umzurühren. Am Ende der zweistündigen Erhitzung ist die Lösung infolge von Silbersulfidbildung usw. dunkel gefärbt. Man dampft dann auf etwa 10 *ccm* ein, kühlt ab und leitet einen Stickstoffstrom durch, nachdem man das Absorptionsgefäß mit 130 *ccm* 1%iger Zinkacetatlösung und 5 *ccm* 10%iger Natronlauge beschickt hat. Nachdem alle Luft beseitigt ist, läßt man 50 *ccm* Salzsäure aus einem Trichter zulaufen und leitet dann nochmals 1 Stunde gereinigten Stickstoff hindurch. Zu der Vorlage gibt man dann 25 *ccm* Diaminreagens (0,1 *g* p-Aminodimethylanilinsulfat). Nach dem Mischen setzt man 5 *ccm* 0,02 m-Eisenchloridlösung zu und schüttelt wieder um. Die sofort entstehende Blaufärbung ist dem Gehalt an Schwefelwasserstoff proportional. Man kann die Blaufärbung gegen Standardlösungen colorimetrieren.

R. Strohecker.

**Für die Ausführung der Rohfaserbestimmung nach dem Weender Verfahren** hat W. Lepper[3]) folgende Arbeitsvorschrift angegeben. 3 *g* der zuvor durch ein 1 *mm*-Sieb getriebenen Substanz werden nach Zugabe von 2 *g* Asbest mit 200 *ccm* 1,25%iger Schwefelsäure ½ Stunde lang

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **53**, 1517 (1933). — [2]) Abridged scientific publications from the Kodak research Laboratories **15**, 33 (1931/32). — [3]) Landw. Vers.-St. **117**, 125 (1933).

zum Sieden erhitzt. Bei Anwesenheit von Knochen in tierischem Material ist die Schwefelsäuremenge zu erhöhen, ferner gibt man in diesem Falle den Asbest erst gegen Schluß der Kochperiode zu, um erkennen zu können, ob die Schwefelsäure zum Lösen der Knochen ausreicht. Die Lösung wird auf einem feinmaschigen Drahtnetz (Bezugsquelle Wagner und Munz, München Karlstraße) durch eine 2 *g*-Asbestschicht filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen. Asbestkuchen und Rückstand werden in 200 *ccm* 1,25%iger Kalilauge aufgeschlämmt; das Ganze wird, nach Zugabe einer durchlöcherten Porzellanplatte (Bezugsquelle: Fa. Gerhardt, Bonn) zum Verhindern des Stoßens, ½ Stunde gekocht. Man filtriert wiederum durch einen 2 *g*-Asbestkuchen, wäscht mit heißem Wasser nach und läßt langsam 200 *ccm* Aceton durch die Filterschicht durchlaufen. Der Filterrückstand wird ½ Stunde lang bei 105° getrocknet, rasch gewogen und daraufhin 15 Minuten lang ausgeglüht. Der Gewichtsverlust wird als Rohfaser in Rechnung gestellt. Der durch eine Blindbestimmung für den Asbest ermittelte Gewichtsverlust ist von dem Rohfaserwert in Abzug zu bringen. Von den geprüften Asbestsorten hat der „Asbest für Goochtiegel" von E. Merck nach mehrmaligem Gebrauch den geringsten Gewichtsverlust gezeigt. H. Brückner.

**Zellstoff und Papier.** Bei der Durchführung von Papieruntersuchungen hat C. Brown[1]) auf folgende nützliche Farbreaktionen aufmerksam gemacht.

Für den Eisennachweis ist an Stelle der Verwendung von Rhodanammonium die von Thioglykolsäure zweckdienlicher. Nach Zugabe des Reagenses sowie eines Tropfens Ammoniak entsteht bei einem positiven Ausfall der Probe eine purpurrote Färbung. Kupfersalze geben mit Natriumdiäthylthiocarbamat in schwach ammoniakalischer Lösung einen braunen Niederschlag, Blei-, Eisen- und Zinksalze beeinträchtigen jedoch die Reaktion. Magnesiumsalze erzeugen in ätzalkalischer Lösung mit Chlorazolgelb 2 GS eine rote Färbung, wobei Zinn- und Aluminium-Ionen jedoch stören. Zink-Ionen geben mit alkoholischer Resorcinlösung und etwas Ammoniak zunächst eine purpurrote Färbung, die im Verlauf einiger Stunden über Goldgelb und Grün in Tiefblau übergeht. Aluminium ergibt in ammoniakalischer Lösung mit Alizarin roten Alizarinlack. Chromate bilden mit Diphenylcarbazid und Eisessig in alkoholischer Lösung Violettfärbung. Zur Prüfung auf Harze wird der Chloroformextrakt des Papiers mit konz. Schwefelsäure und etwas Essigsäureanhydrid unterschichtet, worauf an der Grenzschicht der Phasen Chloroform-Schwefelsäure ein violetter Ring entsteht. Bei der Untersuchung auf Formaldehyd wird das Papier mit 27%iger Natronlauge ausgekocht, worauf nach Zugabe von etwas Resorcin eine Rotfärbung auftritt. Schwefelverbindungen werden nach Zugabe einer Zinnchlorür-Salzsäurelösung als Schwefelwasserstoff nachgewiesen. Zur colorimetrischen

[1]) World Paper Trade Rev. Sonder-Nr. 28–30 (1933), Paper-Maker and Brit. Paper Journ. 85, Transaction 105 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3825 (1933).

Prüfung auf Chlor in wäßriger Lösung eignet sich o-Toluidin, das eine Gelbfärbung bewirkt.

Eine Schnellmethode zur Unterscheidung von gebleichtem Sulfat- und Sulfitzellstoff hat R. W. Shaffer[1]) angegeben.

1 *g* des zu untersuchenden Papiers wird durch 10 Minuten langes kräftiges Kochen in destilliertem Wasser zu Fasern verteilt. Der erhaltene Filterschleim wird abfiltriert und in 50 *ccm* Wasser aufgeschlämmt. 4 Tropfen dieser Suspension werden auf einen Objektträger aufgebracht und getrocknet. Das Gläschen wird daraufhin für einen Augenblick in eine Brazilinlösung [hergestellt durch Auflösen von 1 *g* Brazilin[2]) in einer Lösung von 1 *g* Natriumcarbonat in 175 *ccm* Wasser] eingetaucht und die überschüssige Farbstofflösung mit gehärtetem Filtrierpapier abgetupft. Nunmehr gibt man auf das Präparat wenige Tropfen Paraffinöl, legt ein Deckgläschen auf und untersucht es unter dem Mikroskop. Gebleichter Sulfitzellstoff zeigt eine weinrote, Sulfatzellstoff eine purpurrote Färbung.

Die Weichheit, Bleichbarkeit und Weiße von Holzzellstoffen wird durch organische Inkrusten beeinflußt. Für deren Bestimmung haben E. Wathelet und L. Ramcle[3]) die Oxydation mit Permanganat als brauchbar befunden, die wie folgt durchgeführt wird:

2 *g* des trockenen Holzzellstoffes werden mit 8 *ccm* Wasser zu einer Kugel geformt. Diese wird in einem Erlenmeyerkolben mit 470 *ccm* Wasser, 22 *ccm* n-Schwefelsäure, 50 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung übergossen. Das Ganze läßt man 1 Stunde stehen; daraufhin gibt man 50 *ccm* einer 0,1 n-Lösung von Mohrschem Salz zu, filtriert, verdünnt auf 1 *l* und titriert den Überschuß an Mohrschem Salz mit Permanganat zurück. Nach Abzug des Permanganatverbrauchs einer Blindbestimmung erhält man die „Permanganatzahl" durch Multiplikation der verbrauchten *ccm* mit 0,31382. Diese wurde gefunden für gebleichte Stoffe zwischen 0,09—0,85, für ungebleichte, bleichbare Stoffe zwischen 3,11—5,46 und für nicht bleichfähige zwischen 7,34—9,84.

Bei gebleichten Stoffen genügt eine Permanganatzugabe von 25 *ccm*, bei nicht bleichfähigen Stoffen sind 100 *ccm* anzuwenden.

Sehr gleichmäßige und gute Ergebnisse bei der Ligninbestimmung in Zellstoff haben A. Noll, F. Bolz und H. Fiedler[4]) durch folgende Abänderungen der früher von A. Noll[5]) angegebenen Methode erzielt. Das Verdünnen des Verzuckerungsgemisches darf nicht mit Wasser durchgeführt werden, sondern hat mit Alkohol zu erfolgen, ebenso wird der Ligninrückstand zweckmäßig nicht auf einem Papierfilter, sondern auf einem Porzellanfiltertiegel gesammelt, wodurch die Notwendigkeit, einen Auswaschverlust zu berücksichtigen, in Wegfall kommt. Ferner ist der Filterrückstand zunächst mit Alkohol und erst daraufhin mit Wasser auszuwaschen.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 35 (1933). — [2]) Hersteller: Mac Andrews and Forbes Co., New York, 200 Fifth Avenue. — [3]) Monit. Papeterie belge **13**, 27 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2485 (1933). — [4]) Papierfabrikant **30**, 613 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3978 (1932). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **92**, 155 (1933).

Für die Zellstoffbewertung nach der Kupferoxyd-ammoniak-Viscositätsprobe verwendet man nach einer Angabe von M. D. Reuben[1]) im allgemeinen zweckmäßig eine 1%ige und nur bei sehr harten und ungebleichten Stoffen eine 0,5%ige Lösung. Um eine 1,5% Kupfer enthaltende Aufschlußlösung herstellen zu können, ist es erforderlich, das Kupfer zuvor mit verdünnter Salzsäure zu reinigen oder von basischem Kupfernitrat auszugehen. Zur Auflösung benötigen gebleichte Stoffe 2—4 Stunden, ungebleichte dagegen bis zu 15 Stunden. Das Ergebnis der Viscositätsprüfung wird durch die Lösedauer und Temperaturschwankungen innerhalb $\pm 2^0$ nicht beeinflußt.

Diese Methode hat sich vor allem zur Überwachung des Kochprozesses und der Bleiche als geeignet erwiesen, es können jedoch nur gleichartig hergestellte Stoffe miteinander verglichen werden.

Für die Bestimmung der Kupferzahl von Papier wird nach einer Mitteilung von S. Köhler[2]) folgende Methode in der Schwedischen Staatlichen Prüfungsanstalt angewendet. 2,5 *g* Cellulose werden mit 100 *ccm* einer Kupfersulfat-Natriumcarbonat-Natriumbicarbonat-Lösung[3]) in einem 1 *l*-Kolben mit flachem Boden 3 Stunden lang in einem Calciumchlorid- oder Glycerinbad auf $98^0$ erhitzt. Zu dem Reaktionsgemisch gibt man 5—6 *ccm* einer 10%igen Kaliumrhodanidlösung, 25 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung und 55 *ccm* 6 n-Salzsäure unter Schütteln langsam zu und titriert den Überschuß an Thiosulfat mit einer 0,05 n-Jodlösung und Stärkelösung als Indikator zurück. Bei der Untersuchung von Archivpapier wurde festgestellt, daß die Kupferzahl sich bei Belichtung bereits im zerstreuten Tageslicht ändert.

Einen Beitrag zur mikroskopischen Unterscheidung von Natronzellstoff und Sulfitzellstoff mit Hilfe der primären und sekundären Fluorescenz haben F. Noss und H. Sadler[4]) geliefert. Es zeigte sich, daß es nach Anfärben mit Farbstoffen der Eosin- und Rhodamingruppe, insbesondere mit Rhodamin 6 GD, möglich ist, Fasermischungen unbekannter Zusammensetzung auf ihren Gehalt an gebleichtem und ungebleichtem Sulfitzellstoff sowie an Natronzellstoff abzuschätzen. Zu diesem Zweck wird die Papierprobe mit 1%iger Natronlauge ausgekocht, gut ausgewaschen, aufgefasert und das Wasser auf einem Uviolglasträger von dem Faserschleim mit Filtrierpapier abgesaugt. Die Fasern werden mit einem Uvioldeckblättchen abgedeckt, worauf sich im Fluorescenzmikroskop der hell blauviolett leuchtende ungebleichte Sulfitzellstoff mengenmäßig abschätzen läßt. Nach Anfärbung eines etwa erbsengroßen Faserkügelchens mit Rhodamin 6 GD extra (0,005 *g* auf 10 *ccm* Wasser) und Entfernung des Farbstoffüberschusses läßt sich im Licht einer Fluorescenzlampe der leuchtend hellgelbe gebleichte Sulfitzellstoff mengenmäßig erkennen. Alkalisch aufgeschlossene ungebleichte

[1]) Paper Trade Journ. **95**, Nr. 13, 29 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3978 (1932). — [2]) Svensk Pappers-Tidn. **35**, 444 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2763 (1933). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **29**, 638 (1890). — [4]) Papierfabrikant **31**, 413 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2479 (1933).

Zellstoffe erscheinen unter der Fluorescenzlampe bei gleicher Vorbehandlung dunkelbraun, gebleichte orangerot, ungebleichter Sulfitzellstoff ist rotbraun mit violettem Stich.

Auf die Bedeutung der mikroskopischen Papieranalyse zur Faseruntersuchung hat ferner A. R. Matthis[1]) hingewiesen. Zu einer eindeutigen Auswertung der Beobachtungen sind jedoch große Erfahrungen notwendig.

Die Ermittlung der Stoffkonsistenz von Halb- und Ganzstoffen in der Papierindustrie haben B. von Possaner und A. Weber[2]) mit Hilfe des Photometers durchgeführt. Die zu prüfende Stoffsuspension wird in die rotierende Küvette eines Weberschen Photometers eingefüllt und der Absorptionsgrad der Suspension für einen Lichtstrahl bekannter Intensität dadurch gemessen, daß diese so lange erhöht wird, bis die Ausgangsintensität wieder erreicht ist. Der benötigte Mehraufwand an Licht kann an einem geeichten Widerstand direkt in Ohm abgelesen werden. In der Originalarbeit angeführte Zahlentafeln und Diagramme erweisen die hohe Empfindlichkeit der Methode.

Das Verfahren eignet sich vor allem zur Konsistenzprüfung von Halb- und Ganzstoffen gleicher Art. Die Prüfung von Gemischen unbekannter Zusammensetzung ist dagegen nicht durchführbar, da jeder Stoff sein besonderes Lichtabsorptionsvermögen besitzt.

Die Schwierigkeiten der Bestimmung des Säuregrades von Papier haben K. Haug und K. Ramse[3]) erörtert. Durch Messung des Säuregrades eines mit kaltem Wasser erhaltenen Auszuges können zwar verschiedene Papiere miteinander verglichen werden, man erhält jedoch keine Absolutwerte. Ebenso bilden sich beim Erhitzen einer Fasersuspension Wasserstoff-Ionen, die ursprünglich nicht im Papier enthalten sind. Bei der Bestimmung des absoluten Säuregrades durch Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration werden wahrscheinlich praktisch brauchbare Ergebnisse nur durch Extraktion des Papiers mit einer hochkonzentrierten Neutralsalzlösung erhalten. Es wird daher vorgeschlagen, die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration durch eine titrimetrische Bestimmung der Gesamtacidität als Standardmethode zu ersetzen.

Für die Analyse von Streichpapieren hat E. Sutermeister[4]) folgende Methoden als zweckmäßig erkannt. Der Caseingehalt wird aus dem nach Kjeldahl ermittelten Stickstoffgehalt errechnet. Die Berechnung des Kaolins erfolgt nach Veraschen einer Probe aus dem gefundenen Kieselsäuregehalt. Das „Satinweiß" besteht aus einem Gemisch von Calciumsulfat, Calciumhydroxyd und Aluminiumhydroxyd und wird mittels einer Calciumbestimmung ermittelt, ebenso ist Blanc Fixe leicht ohne Irrtum bestimmbar. Bei der Titanbestimmung ist der

[1]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **16**, 1, 49 (1934). — [2]) Papierfabrikant **31**, 379 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1947 (1933). — [3]) Papier-Journalen **21**, 184, 196, 205, 240, 251 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2681 (1934). — [4]) Paper Ind. **15**, 316 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3069 (1933).

Titangehalt vieler Kaoline zu berücksichtigen. Beim Vorliegen von Zinkpigmenten ist zunächst auf Schwefelwasserstoff zu prüfen, daraus ergibt sich, ob das Zink als Oxyd oder Sulfid vorliegt. Hinsichtlich der Calciumcarbonatbestimmung durch Ermittelung des Kohlendioxyds wird darauf hingewiesen, daß zahlreiche technische Caseinsorten bereits Natriumcarbonat enthalten.

Für die Bewertung der Festigkeit von Zellstoff in der Papierfabrikation hat E. Richter[1]) die Einführung der „relativen Wertzahl" R. Z. vorgeschlagen. Diese R. Z. wird erhalten durch Multiplikation von Berstdruck mit dem Mahlungsgrad und Division des Produktes durch die Kupferzahl.

$$\text{R. Z.} = \frac{\text{Berstdruck} \cdot \text{Mahlungsgrad}}{\text{Kupferzahl}} \cdot 100.$$

Diese Zahl ist brauchbar für Sulfit-, Sulfat- und Natronzellstoff, ferner bei allen Mahlungsarten, unabhängig von dem Feuchtigkeitsgrad des Materials, und trägt ferner den wichtigsten physikalischen Daten, wie der Reißfestigkeit, dem Berstdruck sowie der Falzfestigkeit Rechnung. Schwierigkeiten in der Anwendung dieser Formel ergaben sich nur bei alkalisch vorbehandelten Stoffen, die eine außerordentlich niedrige Kupferzahl besaßen, sowie bei alkalisch nachbehandeltem Sulfit-, Sulfat- und Natronzellstoff. Bei gebleichtem Sulfatzellstoff mit normaler Kupferzahl war die Gesetzmäßigkeit wieder hergestellt.

In ähnlicher Weise wird für die Beziehungen der Reißlänge zum Mahlungsgrad und der Kupferzahl die Einführung der „relativen Reißlängenzahl" (R. R. Z.) und für die Falzfestigkeit die Einführung der „relativen Falzzahl" (R. F. Z.) vorgeschlagen.

Die verschiedenen Methoden zur Untersuchung von Transparentpapieren[2]) sind kürzlich zusammengestellt worden. Zur Unterscheidung von Filmen aus Viscose, Kupfercellulose, Acetylcellulose, Nitrocellulose und Gelatine dient zunächst die Brennprobe. Beim Behandeln der Probe mit einer Jod-Zinkchloridlösung werden Viscose und Kupfercellulose blauviolett, Acetylcellulose wird gelb, Gelatine gelbbraun gefärbt. Diphenylaminsulfatlösung färbt Nitrocellulose blau bis blaurot an, gibt mit anderen Cellulosederivaten dagegen keine Farbtönung; Rhodanin B extra bewirkt Violett- bis Blauviolettfärbung der Viscose und Blaufärbung der Kupfercellulose. Beim Beleuchten der Transparentfolie oberhalb einer weißen Platte erhält man Schattenbilder auf der letzteren, worauf man bei den bekanntesten Fabrikaten aus der Art des Musters auf den Hersteller schließen kann. Bei lackierten Filmen entfernt man vor der Untersuchung den Überzug durch geeignete Lösungsmittel.

Kritische Untersuchungen über die Bestimmung von Gelatine in Papier hat V. Gruenman[3]) veröffentlicht. Die Tropfenprobe mit Alkohol ist wertlos, das Auftropfen von geschmolzenem

[1]) Zellstoff u. Papier **13**, 431, 476 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3511 (1933). — [2]) Brit. Plastics moulded Products Trader **5**, 114, 125, 146 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3640, 3641 (1933). — [3]) Le Papier **36**, 729, 821 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3934 (1933).

Stearin oder weißem Kopallack ist ebenso wie die Geruchsprüfung der angebrannten Probe nur bei hohen Gelatinegehalten einigermaßen sicher. Mit Chlor geben gelatinierte Papiere Chloramin, nach sorgfältiger Entfernung des überschüssigen Chlors erhält man mit Kaliumjodidstärke eine Blaufärbung. Die Biuretreaktion mit Kupfersulfat und Natronlauge gibt für Gelatine und Casein bei Konzentrationen oberhalb 0,5% einwandfreie Ergebnisse. Eine sehr verläßliche Reaktion ist die Prüfung des wäßrigen Auszuges von gelatiniertem Papier mit Ammoniummolybdat, bei der ein weißer Niederschlag erhalten wird, ebenso die mit Tannin. Mit Millonschem Reagens kann man Casein gut, nicht aber Gelatine erkennen. Die Tintenprobe nach vorhergehender Behandlung mit 30%iger Essigsäure ist unsicher. Mit Natronkalk erhitzte gelatinierte Papiere geben Ammoniak ab; um daraus auf Gelatine schließen zu können ist jedoch Voraussetzung, daß das Papier keine weiteren stickstoffhaltigen Verbindungen enthält.

Zur quantitativen Gelatinebestimmung ist die Tanninmethode am einfachsten durchführbar, sie ergibt jedoch nur Annäherungswerte, für exakte Bestimmungen wird daher die Kjeldahlmethode empfohlen.

Kritische Untersuchungen über die Bestimmung der Wolle in wollhaltigen Papieren auf chemischem Wege haben W. Brecht und E. Helmer[1]) durchgeführt. Gegenüber der sauren Methode der Zerstörung der Pflanzenfasern mit Schwefelsäure besitzen die alkalischen Methoden den Vorteil der größeren Einfachheit. Wenn eine gleichzeitige Zerstörung von Baumwollfasern vermieden werden soll, darf die Kochdauer jedoch 10 Minuten und die Alkalikonzentration 5% nicht überschreiten. Bei mit Halbwolle durchgeführten Versuchen ergab sich, daß der Natriumhydroxydgehalt aber mehr als 2% betragen soll.

Erheblich schwierigere Verhältnisse als bei Wolle-Baumwollgemischen liegen bei Wollpapieren infolge der starken Löslichkeit der Papierfasern in Alkali vor, die je nach der Art der Fasern in ziemlich weiten Grenzen schwanken kann. Befriedigende Ergebnisse können daher in diesem Falle nur unter Berücksichtigung experimentell ermittelter Korrekturzahlen erhalten werden.

Der Gehalt an Wolle läßt sich mit einiger Annäherung auch durch eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ermitteln, da der Stickstoffgehalt der Cellulose- und Fremdstoffe sehr niedrig ist und nur zwischen 0,1 und 0,28% schwankt, ebenso kann der Stickstoffgehalt der Farbstoffe bei gefärbten Papieren vernachlässigt werden. Nur geleimte Papiere eignen sich nicht für die Untersuchung nach der Kjeldahlmethode.

Bei der Untersuchung von Wollpapieren mittels der sauren Methode unter Verwendung von 80%iger Schwefelsäure ist zu beachten, daß Holzschliff nur schwierig zu entfernen ist und zumindest 6% Rückstand hinterläßt, während die Wolle nur eine Gewichtszunahme von höchstens 2% aufweist.

[1]) Zellstoff u. Papier **13**, 331, 386 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2345 (1933).

Über die Bestimmung der Feuchtigkeit des Rohmaterials für Isolierpappen hat L. K. Arnold[1]) kürzlich berichtet. 10 *g* der Rohmasse werden in einem 500 *ccm*-Kolben mit 100 *ccm* Xylol übergossen; das Xylol wird abdestilliert und in dem Destillat das übergetriebene Wasser volumetrisch bestimmt.

Um die Stoffdichte des für Isolierpappen verwendeten Maisstengelstoffes schnell zu ermitteln, saugt man 1 kg des Breies im Büchnertrichter scharf ab und bestimmt auf die oben beschriebene Weise den Wassergehalt von 10 *g* des Filterrückstandes. Die gesuchte Stoffdichte in Prozent ist gleich $^1/_{10}$ des Trockengewichtes des Filterkuchens.

Ein von der Siemens & Halske A.-G. ausgearbeitetes Gerät (Siccometer) zur selbsttätigen Bestimmung und Registrierung des Feuchtigkeitsgehaltes von Papierbahnen hat W. Brecht[2]) beschrieben. Das Meßprinzip beruht darauf, daß infolge der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Papiers von seinem Feuchtigkeitsgehalt ein an der Papierbahn befindlicher Meßkondensator in seiner Kapazität verändert und diese mit Hilfe einer Schreibvorrichtung als Diagramm aufgezeichnet wird.

Eine Erprobung des Gerätes ergab wertvolle Aufschlüsse über Unregelmäßigkeiten in der Feuchtigkeit in der Trockenzone verschiedener Papiermaschinen.

Über die Bestimmung des Sulfitschwefels in Fasern und sonstigen Geweben hat F. L. Goodall[3]) berichtet. Während bei den bisher bekannten Methoden der Schwefelbestimmung in Sulfiten der Gesamtschwefel erfaßt wird, ist es in bestimmten Fällen notwendig, nur den Gehalt an Sulfitschwefel zu ermitteln. Der nicht als Sulfat vorliegende Schwefel wird bisher bereits qualitativ durch Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung als Schwefelwasserstoff erfaßt. Diese Methode läßt sich auf folgendem Wege für quantitative Bestimmungen anwenden. 5 *g* der zu untersuchenden Substanz werden zu 60 *ccm* einer Zinnchlorürlösung (hergestellt durch Auflösen von 100 *g* Zinnchlorür in 100 *ccm* konz. Salzsäure und nachfolgendes Verdünnen mit 50 *ccm* Wasser) zugegeben. Um eine Reduktion von Sulfatschwefel zu Schwefelwasserstoff zu verhindern, versetzt man das Ganze ferner mit 10 *ccm* einer 10%igen Bariumchloridlösung. Die Lösung wird auf ein Drittel des Ausgangsvolumens eingedampft; die Dämpfe werden in eine Vorlage übergetrieben, die 100 *ccm* 10%ige Kalilauge und 50—100 *ccm* 0,1 n-Jodlösung enthält. Durch Aufkochen wird der absorbierte Schwefelwasserstoff quantitativ in Sulfat übergeführt und in der üblichen Weise als Bariumsulfat bestimmt. Die Genauigkeit der Methode wurde durch Untersuchung von Sulfit- und Thiosulfatlösungen, sowie von Wolle, Papier und Viscoseseide nachgeprüft und als gut befunden. Diese Methode erlaubt ferner, geringe, aber für Metalle und Färbungen schädliche Spuren von Sulfitschwefel in Papieren usw. zu bestimmen.

[1]) Paper Trade Journ. **98**, 40 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1736 (1934). — [2]) Papierfabrikant **29**, 578 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3977 (1932). — [3]) Journ. Soc. Dyers Colourists **50**, 10 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1261 (1934).

Für die Analyse von Papierasche, die Titanpigmente enthält, haben J. M. Jarmus und W. R. Willets[1]) folgende Analysenvorschriften angegeben.

Die qualitative Prüfung der Asche auf Titangehalt erfolgt zunächst wie üblich durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd zu der schwefelsauren Lösung, worauf eine gelbe bis orangerote Färbung erhalten wird.

Für die quantitative Titanbestimmung wird eine Aschenmenge, deren Titangehalt 0,25 *g* $TiO_2$ nicht überschreiten soll, bei Abwesenheit größerer Mengen von Bariumsulfat in konz. Schwefelsäure gelöst oder mit Soda aufgeschlossen. Die filtrierte Lösung wird im Jonesreduktor reduziert und mit Ferriammoniumsulfat und Ammoniumrhodanid als Indikator titriert. Bei Gegenwart größerer Mengen von Kieselsäure wird die Asche durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, der Rückstand in Salzsäure aufgenommen, die Lösung filtriert, der Rückstand verascht, gewogen, mit Ammoniumfluorid abgeraucht und der Kieselsäuregehalt aus der Gewichtsdifferenz bestimmt. Das Filtrat wird mehrere Male mit Salzsäure und Schwefelsäure abgeraucht und die restliche, zunächst in Lösung gegangene Kieselsäure wie üblich bestimmt. Aus den vereinigten Filtraten werden mit Ammoniak Titandioxyd und Aluminiumoxyd gemeinsam ausgefällt. Die Oxyde werden nach Wägung mit Schwefelsäure aufgenommen, der Titangehalt wird, wie oben beschrieben, volumetrisch bestimmt, als Differenz ergibt sich daraufhin der Gehalt an Aluminiumoxyd. Im Filtrat der Ammoniakfällung bestimmt man mit Ammoniumoxalat den Calciumgehalt und daraufhin mit Natriumammoniumphosphat das Magnesium.

In Gegenwart größerer Mengen von Bariumsulfat in der Asche wird der Aufschluß ebenfalls mit Natriumcarbonat ausgeführt. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat der mit Wasser aufgenommenen Schmelze werden die in Lösung gegangenen Sulfate mit Bariumchlorid ausgefällt. Der Rückstand der Schmelze wird in einer Lösung von Ammoniumsulfat in konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung wird filtriert und durch Verdünnen des Filtrates mit Wasser als Bariumsulfat wieder ausgefällt. Im Filtrat dieser Bariumbestimmung wird das Titan ebenfalls volumetrisch wie oben bestimmt. H. Brückner.

[1]) Paper Trade Journ. **98**, 41 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1736 (1934).

---

**Berichtigung.**

In Heft 1/2 dieses Bandes muß es auf Seite 20, Tabelle XIII, Spalte 3 und 5, Zeile 11 von unten heißen „*mg*“ statt „*γ*“.

# Namen- und Sachverzeichnis

## zum 101. Band.

## Namenverzeichnis.


Abderhalden, E. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lfg. 433. 41.

Abegg, R., Auerbach, Fr. und Koppel, I. Handbuch der anorganischen Chemie. Verbindungen des Eisens. IV. Band, 3. Abt., 2. Teil B, Lieferung 3. 116.

Acken, J. S. siehe Thompson, J. G.

Adelsberger, A. siehe Müller, Erich.

Alexis, E. Bestimmung des Restzuckers in Rotweinen 216.

Allegrini, R. siehe Ponte, A.

Allen, F. W. und Luck, J. M. Bestimmung von Harnstoff im Blut 315.

Allport, N. L. und Skrimshire, G. H. Bestimmung kleiner Mengen von Blei, speziell in Farbstoffen 383.

Amadeo, F. siehe Arreguine, V.

Amelink, F. Schema zur mikrochemischen Identifikation von Alkaloiden 155.

Andrews, L. W. Oxydation von dreiwertigem Vanadin zu vierwertigem Vanadin 371.

Antipov-Karatajev, I. N. und Filippova, V. N. Bestimmung der organischen Substanz und des Gesamtstickstoffs im Boden 305.

v. Antropoff, A. Experimentelle Einführung in die Chemie, 3. Aufl. 116.

Appel, H. Die Dreikohlenstoffzucker und ihre biologische Bedeutung 204.

Arland, A. Messung der Transpirationsintensität junger Pflanzen zur Feststellung des Düngungszustandes eines Bodens 377.

Arnd, Th. siehe Brüne, F.

Arnold, L. K. Bestimmung der Feuchtigkeit des Rohmaterials für Isolierpappen 463.

Arreguine, V. und Amadeo, F. Gebrauch von Bleitetrachlorid als Reagens für Alkaloide 160.

Arrhenius, O. Dispersionswirkung von Wasserstoff-Ionen 133. — Bestimmung der Phosphorsäure im Boden 150. — Untersuchung der Böden auf Phosphorsäurebedarf in Schweden 223.

Atkins, W. R. G. Bestimmung der Phosphorsäure 151.

Atkinson, H. J. siehe Snell, J. F.

Auerbach, Fr. siehe Abegg, R.

Auerbach, Fr. und Zeglin, H. Bestimmung der Ameisensäure in Fruchtsäften 296.

Auerbach, M. Untersuchung von Sojalecithinprodukten 123.

Autenrieth, W. und Funk, A. Bestimmung von Cholesterin 78.

Babitsch, S. Maßanalytische Bestimmung des glycerinphosphorsauren Natriums nebst Bemerkungen über glycerinphosphorsaures Calcium 398.

Bäßler, K. und Trauth, F. Fällung des Mangans im Wein durch Ferrocyankalium 218.

Balachowski, S. und Bruns, B. Apparatur zur Bestimmung des Ammoniaks in physiologischem Material 239.

Balanescu, Gr. Die quantitative Bestimmung von Zirkon mit o-Oxychinolin 101.

Balarew, D. Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkrystallen. I. 161. — Nachweis von Chlor-Ion in mit $BaCl_2$ verunreinigtem $BaSO_4$-Präparat nach langem Auswaschen 162. — Ursache des nicht restlosen Entfernens von $BaCl_2$ durch Auswaschen aus einem $BaSO_4$-Niederschlag 162. — Bildung unhomogen verunreinigter Massen beim Fällen

von Bariumsulfat 164. — Verhalten von Strontiumsulfatkrystallen beim Erhitzen bei 800° 165. — Darstellung homogen gebauter Verwachsungskonglomerate 166. — Verhalten des beim Fällen eines Niederschlags eingeschlossenen Wassers 167. — Rekrystallisation von Krystallniederschlägen 168. — Altern von frisch zerriebenem Krystallpulver beim Stehenlassen an feuchter Luft 170. — Innerlich eingeschlossenes Wasser, eine Notwendigkeit zur Bildung und zur Existenz des Makrokrystalls 171. — Thermodynamisches Gleichgewicht im Krystallzustand bei der kolloiddispersen Struktur 171. — Entwässerung des Dihydrats von Bariumchlorid beim Zerreiben 172. — Bildung von Mischkrystallen 176, 177.

Balarew, D. und Karabaschew, N. Der Bau von Realkrystallsystemen 176.

Balarew, D. und Koluschewa, Anna. Einschließen von Calcium durch innere Adsorption von Calciumsulfat auf den inneren Oberflächen der $BaSO_4$-Elementarkryställchen 162. — Der Bau von Realkrystallsystemen 176.

Balarew, D. und Krastew, St. Bildung von Mischkrystallen 177.

Balarew, D. und Sawrugowa, Paula. Einschließen von Calcium durch innere Adsorption von Calciumsulfat auf den inneren Oberflächen der $BaSO_4$-Elementarkryställchen 162.

Ballard, D. A. siehe Dehn, W. M.

Barlot, J. Untersuchung der Ölschiefer 68.

Barralet, F. O. und Richards, C. E. Prüfung von Luft auf ihren Gehalt an Kohlenoxyd 422.

Barsch, H. Nachweis von Schlempeessig in Weinessig 123. — Das Schüttelreagensglas, ein neues Glasgerät 194. — Untersuchung von Spirituosen mit Hilfe der Quarzlampe 388.

Beam, W. Farbenreaktion zur Erkennung von indischem Hanf 155.

Becker, E. Bestimmung der Düngebedürftigkeit der Böden an Phosphorsäure und Kali 152.

Behr, J. und Köhler, R. Schlemmanalysen 376.

Beißwenger, A. siehe Kaufmann, H.

Benedetti-Pichler, A. A. siehe Gettler, A. O.

Benedetti-Pichler, A. A. und Schneider, F. Isolierung des Äthers aus verdünnten Lösungen 440.

Benedict, St. R. Herstellung von Reduktionslösungen zur Bestimmung reduzierender Zucker 235.

Benesch, E. Untersuchung von Schwefelnatriumprodukten 290.

Bengtsson, N. Bestimmung des Nitratstickstoffs im Boden und Dünger 305.

Benninghoff, A., Beurlen, K., Hildebrandt, K. und Wolf, K. L. Zeitschrift für die gesamte Naturwissenschaft einschließlich Naturphilosophie und Geschichte der Naturwissenschaft und Medizin 420.

Benoit, Ch. Mikrocolorimetrische Bestimmung von Kupfer in biologischem Material 70.

Benvegnin, L. und Capt, E. Kupfergehalt von Mosten und Weinen schweizerischer Herkunft 217.

Berg. Nachweis von Methanol in Spirituspräparaten 308.

Berg, R. Bestimmung der Metalle mit Oxychinolin 248.

Bergerhoff, Hilde. Bestimmung des Gehaltes von Abgasen oder atmosphärischer Luft an Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Chlor, Salzsäure und Stickoxyden 425.

Bergström, F. W. siehe Peterson, P. V.

Berl, E. Chemische Ingenieur-Technik. Band II. 448.

Bernhauer, K. Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik 203.

Berry, A. J. Bestimmung des Vanadins mit Kaliumjodat und Verwendung von Chloramin-T als Oxydationsmittel 370. — Bestimmung von Thallium 372.

Bertin, Ch. Bestimmung der flüchtigen Säure in stark geschwefelten Weinen 218.

Berwald, E. siehe Fink, H.

Besborodow, M. A. Bestimmung der Porosität der Schamottemassen 132.

Beurlen, K. siehe Benninghoff, A.

Bichowsky, M. und Gingold, J. Analyse natürlicher Magnesiumsilicate 130.

Bierry, H. Bestimmung von Kohlenhydratgruppen in Proteinen 207. — Bestimmung des Zuckers im Blutplasma des Pferdes 210.

Biffen, F. M. und Snell, F. D. Extraktion von Öl aus einer Triäthanolaminoleat bestehenden Seifenemulsion 123.

Biltz, W. Raumchemie der festen Stoffe 40.

Bischoff, Elisabeth. Beiträge zur Analyse des Weines 295. — Siehe auch Heiduschka, A.

Blanck, A. Eine empfindliche Reaktion auf Thiosulfat-Ion 194.

Blanco, J. G. siehe Raymond, A. L.

Blank, E. W. Vakuummikrotrockner 360. — Gleichzeitige Bestimmung von Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd in Verbrennungsabgasen 425.

Blass, J. siehe Cheftel, H.

Blinowa, M. I. Vergleichende gasvolumetrische und titrimetrische Bestimmungen des Kohlensäuregehaltes von Kalkstein 373.

Bloor, W. R. Bestimmung von Cholesterin 78. — Faktoren bei der manometrischen Bestimmung der Kohlensäure 230.

Boas, A. Nachweis von Bierhefe in Preßhefe 447.

Bode, G. Bestimmung von Eisen im Bier 445.

Böhm, J. siehe v. Hevesy, G.

Böhme, Martin, G. m. b. H., Bestimmung von Sauerstoff in Gas-Luft-Gemischen 427.

Bömer, A., Juckenack, A. und Tillmans, J. Handbuch der Lebensmittelchemie, VI. Band. Alkaloidhaltige Genußmittel, Gewürze, Kochsalz 119. — Handbuch der Lebensmittelchemie. II. Band. Allgemeine Untersuchungsmethoden 2. Teil: Chemische und biologische Methoden 442.

Böttger, W. Vorrichtung und Apparat zum Verdampfen kleiner Flüssigkeitsmengen 353.

Bogdanow, G. G. Verbrennungsmethoden zur Bestimmung von Schwefel 438.

Bolz, F. siehe Noll, A.

Booth, J. D. Gehaltsbestimmung von Spiritus Ammonii aromaticus 312.

Borgeaud, P. siehe Wenger, P.

Borgen, K. A. Trockengeschwindigkeit im Exsiccator über konz. Schwefelsäure und anderen Trockenmitteln 363.

Borkowski, A. A. und Porfirjew, N. A. Bestimmung von Sulfat in Kryolithen 437.

Boulez, V. Anwendung der Veresterung in indifferenten Verdünnungsmitteln 212. — Veresterung von primären, sekundären oder tertiären Alkoholen 212.

Bouwers, A. Die photographische Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen 44.

Bouyoucos, G. Bestimmung des gebundenen Wassers im Boden 301. — Ermittlung der mechanischen Zusammensetzung des Bodens 375.

Brabender, C. W. Bedeutung der mechanischen Apparate, wie des Farinographen und des Fermentographen für die Bestimmung der Weizenmehlqualität 124.

Brandl & Co., Komm.-Ges. Apparat zur Bestimmung der Dichte von Gasen 433.

Branham, J. R. Technische Gasanalyse 427.

Brash, W. Nachweis von Chloriden neben anderen Halogeniden 119.

Bray, M. W. siehe Heath, M. A.

Brecht, W. Gerät (Siccometer) zur selbsttätigen Bestimmung und Registrierung des Feuchtigkeitsgehaltes von Papierbahnen 463.

Brecht, W. und Helmer, E. Bestimmung der Wolle in wollhaltigen Papieren auf chemischem Wege 462.

Brecht-Bergen, N. siehe Schleicher, A.

Bredemann, G. und Radeloff, H. Feststellung von Sulfit-Ionen in frischen Blättern 293. — Nachweis der durch Fluorwasserstoff hervorgerufenen Wachstumsschäden von Pflanzen 293.

Bredig, G. und Brown, J. W. Verwendung von Ferrosulfat als Kata-

lysator bei der chemischen Analyse 255.
Brémond, E. siehe Fabre, J. H.
Brennecke, Erna. Neuere maßanalytische Methoden 117.
Bright, H. A. siehe Lundell, G. E. F.
Brinn, J. Bestimmung von Blei in Manganbronzen 200.
Brown, C. Untersuchung von Papier 457.
Brown, J. W. siehe Bredig, G.
Brüne, F., Arnd, Th., Günther, E. und Poock, A. Abänderung des Keimpflanzverfahrens für Moorböden 147.
Bruhat, G. siehe Cotton, A.
Bruns, B. siehe Balachowski, S.
Buch, K. Bestimmung von Brom und Chlor im Meerwasser 356.
Buchtala, J. Wirkungsweise eines tragbaren Mikrodynamographen zur Analyse von Kohlenwasserstoffen 433.
Büchi, J. Herstellung von Formalinseifenlösung 310.
Bümming, G. Nachweis von Phthalsäurediäthylester in alkoholischen Zubereitungen 312.
Building Research Station. Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes in Luft 425.
Buisson, M. siehe Griffon, H.
Burlak, G. F. siehe Kljatschko, J. A.
Busé, A. J. H. Die photographische Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen 44.
Buse, R. siehe Kolbach, P.
Busey, Maribodine siehe Wikoff, Helen L.
Buznea, D. und Cernătescu, R. Reaktion zum Nachweis von Nitrat-Ion 402.
Byrne, A. siehe Conway, E. J.

Calatroni, R. und Tschopp, Emilio. Colorimetrische Mikrobestimmung des Chlor-Ions in biologischem Material 76.
Campbell, H. L. Colorimetrische Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 287.
Campbell, N. R. Analyse von Gasgemischen durch Aufnahme der Druck-Temperatur-Kurven 432.
Capt, E. siehe Benvegnin, L.
Carba A.-G. Gasanalytisches Prüfgerät zur Bestimmung des Kohlenoxyds in Verbrennungsabgasen 424.
Casparis, P. Reaktion auf Cannabinol 155.
Castellani, A. und Taylor, F. E. Wirkung von Bakterien, Schimmelpilzen und Hefen auf Kohlenhydrate 204.
Castiglioni, A. Farbenreaktionen zur Unterscheidung des Tetrahydronaphthalins vom Decahydronaphthalin 414.
Cernătescu, R. siehe Buznea, D.
Cernătescu, R. und Gheller, E. Eine Methode zur colorimetrischen Bestimmung der Salpetersäure und der Nitrate 402.
Chaney, A. L. Bestimmung der Reinheit von Stickoxydul 428.
Chargaff, E. Charakterisierung kleiner Fettmengen durch Bestimmung der Mikrojodzahl, Verseifungszahl und Säurezahl 233.
Cheftel, H. und Blass, J. Bestimmung kleiner Mengen Zinn in Lebensmitteln 62.
Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Analyse von hochprozentigem Ferrosilicium 53.
Chirnoagă, E. Neue Indikatoren für argentometrische Titrierungen 31.
Chirnside, R. C. Bestimmung von Aluminium in Nickellegierungen 200.
Cimerman, Ch. siehe Wenger, P.
Claassen, H. Gerät zur Bestimmung von in Wasserdampf enthaltenen Gasen 433.
Clausing, P. Untersuchung der Zusammensetzung geringer Mengen von etwa 1 *mg* eines Neon-Argon-Gasgemisches 430.
Clothier jun., F. M. Prüfung von verflüssigtem Butan auf seinen Gehalt an freiem Schwefel 70.
Cohn, G. Herstellung von Borsäuremethylester 342.
de Condé, G. und Heudebert, Ch. Backfähigkeitswert der Mehle 124.
Conway, E. J. Bestimmung von Harnstoff und Ammoniak in Körperflüssigkeiten 238. — Bauart einer horizontal angeordneten, mit Vorratsflasche verbundenen Mikrobürette 281.

Conway, E. J. und Byrne, A. Mikroabsorptionsapparat zur Bestimmung flüchtiger Substanzen, insbesondere von Ammoniak 237.
Cordebard, H. Bestimmung des Blutharnstoffs 315.
Cork, J. M. und Gerhard, S. L. Mischkrystalle von Bariumcarbonat und Strontiumcarbonat 164.
Cotton, A., Descamps, R., Duclaux, J., Jeantet, P. Darmois, E., Pauthenier, M. und Bruhat, G. Polarographische Meßmethoden unter Verwendung von Ultraviolettlicht 364.
Mc Crae, J. V., Dowdell, R. L. und Jordan, L. Bestimmung der Oxydeinschlüsse im Stahl 51.
Crafts, W. siehe Egan, J. J.
van Creveld, S. Bestimmung der Fructose in physiologischen Flüssigkeiten 236.
van Creveld, S. und Ladenius, W. L. Bestimmung der Fructose in physiologischen Flüssigkeiten 236.
Crippa, G. B. und Gallotti, M. Elektrischer Verbrennungsofen 282.
Crossley, F. S. siehe Munch, J. C.
Cunningham, Th. R. und Price, R. J. Bestimmung von Aluminiumoxyd im Stahl 52.
Cuny, L. und Robert, J. Bestimmung des Blutharnstoffs 315.
Curran, C. E. siehe Heath, M. A.
Cuvelier, B. V. J. $Hg(SCN)_4''$ als Reagens auf Kobalt. Vergleich von $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$, $K_2Hg(SCN)_4$ und $Na_2Hg(SCN)_4$ 108. — Ausführung von mikrochemischen Reaktionen 109.
Czyzewsky, B. siehe Kühl, H.

Damon, S. siehe Hartwell, B.
Darmois, E. siehe Cotton, A.
Davenport, H. A. und Davenport, Helen K. Apparatur zur Bestimmung der Milchsäure in physiologischen Flüssigkeiten 234.
Davenport, Helen K. siehe Davenport, H. A.
Dawihl, W. Verwendung von Segerkegeln zur Bestimmung der Schmelzbarkeit von Emaille 136. — Säurebeständigkeitsprüfung von Geschirremail 136.
Dawsey, L. Bestimmung der nach dem Spritzen auf den Blattoberflächen zurückgehaltenen Mineralölmenge 141.
Dawsey, L. H. und Haas, A. J. Bestimmung von Öl auf Blättern nach dem Spritzen 138.
Deckert, W. Zur Frage des physiologischen Arsens und der Verwendung des Kjeldahlkolbens zu seinem Nachweis 338.
Deér jun., E. Untersuchung von Himbeersirupen 300.
Dehlinger, U., Glocker, R. und Kaupp, E. Chemische Analyse mit Hilfe von Röntgenstrahlen 43.
Dehn, W. M., Jackson, K. E. und Ballard, D. A. Nachweis gewöhnlicher Kohlenhydrate 210.
Delfeld, E. Analyse von Kieselsäure und Tonerde enthaltenden Produkten 129.
Demmel, M. siehe Funk, H.
Denigès, G. Bestimmung von Aspirin 381.
Denis, W. siehe Folin, O.
Department of Scientific and Industrial Research. Bestimmung der Verunreinigungen in der Luft 425.
Descamps, R. siehe Cotton, A.
Dick, L. C. Bestimmung eines Alkaloides oder der Gesamtalkaloide in überzogenen oder nicht überzogenen Tabletten 155.
Dickenson, J. H. S. Bestimmung der Oxydeinschlüsse im Stahl 51, 52.
Dingwall, A. siehe Hammett, L. P.
Dirks, B. und Scheffer, F. Bestimmung der leicht löslichen Bodenphosphorsäure 153. — Bestimmung der aufnehmbaren Phosphorsäure und des Kalis im Boden 154.
Dische, Z. Farbreaktionen der Thymonukleinsäure und deren Bestimmung in tierischen Organen 317.
Dittler, R., Joos, G., Korschelt, E., Linck, G., Oltmanns, F. und Schaum, K. Handwörterbuch der Naturwissenschaften, 2. Aufl., 5. und 10. Band. 41.
Dittrich, M. und Leonhard, A. Bestimmung von Eisenoxyd in Silicaten 50.
Doktor, E. Nachwirkung eines Düngungsversuches mit steigenden Phosphorsäuregaben 149.

Dotreppe, G. Volumetrische Bestimmung von Wolfram 198.
Dougherty, G. T. Bestimmung von Eisenoxyd in Silicaten 50.
Dowdell, R. L. siehe Mc Crae, J. V.
Downing, F. B. siehe Eustis, F. A.
Downs, C. E. siehe Harding, V. J.
Dózsa, A. Bestimmung des Antipyrins 381.
Drabkin, D. L. und Waggoner, C. St. Bestimmung von Kupfer 71.
Dragan, J. C. Vorbehandlung der Bodenproben zur mechanischen Analyse 374.
Drăgulescu, C. siehe Spacu, G.
Dubois, F. siehe Kling, A.
Dubrisay, R. Intensität der Verfärbung von blanken Kupfer- und Silberstreifen beim Einhängen in Lösungen verschiedener Schwefelverbindungen in Benzin 291. — Herabsetzung der Grenzflächenspannung zwischen einer schwach sauren oder alkalischen wäßrigen Lösung und einer Lösung von Sapamin (Diäthylaminoäthylölsäureamid) in Benzin 368.
Duclaux, J. siehe Cotton, A.
Düsing, W. Mikrobürette zur Bestimmung von ganz kleinen Stoffmengen 281.
Duquénois, P. Reaktion auf Antipyrin in Pyramidon 380.
Durig, A. Bestimmung flüchtiger Substanzen 237.
Dworak, L. Verfahren zur Wirkungsbestimmung der Dünger 152.

Eagle. Bestimmung des fermentativen Zuckers mit Hefe in tierischen Geweben und Flüssigkeiten 204.
Eckel, J. E. siehe Herty, C. H.
Eddy, C. E. und Laby, T. H. Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Bestimmung von Elementen in Legierungen 46.
Edmonds, S. M. siehe Walden jun. G. H.
Edwardsson, A. Titrimetrische Bestimmung der Acetylsalicylsäure 382.
Egan, J. J., Crafts, W. und Kinzel, A. B. Bestimmung der Oxydeinschlüsse im Stahl 53.
Egnér, H. Bestimmung der Phosphorsäurebedürftigkeit von Böden 153.
Eichenberg, W. Schlämmapparat für Tone 125.
Ellis, N. R. siehe Leavell, Gladys.
Elsdon, G. D. siehe Stubbs, J. R.
Elvehjem, C. A. und Lindow, C. W. Bestimmung von Kupfer 71.
Elvidge, W. F. Nachweis von Nitrat in Milch 121.
Emanuele, F. und Guastalla, M. Bestimmung von mineralischen Verunreinigungen in Tomatenkonserven 297.
Emich, F. Mikrobestimmung von Calcium 74. — Mikrofraktionierröhrchen 231. — Bestimmung des Siedepunkts von Flüssigkeiten 231. — Verwendung von Asbestglasfiltern bei mikrochemischen Arbeiten 315.
Emmerie, A. Bestimmung von Kupfer in tierischem Material 70.
Emmert, E. M. Bestimmung von Kalium 454.
Engelberg, H. siehe Rappaport, F.
English, L. L. Nachweis von Öl auf Citrusblättern nach dem Spritzen 138.
Erdös, J. Mikroveraschungsverfahren für organisches Material 60.
Eury, J. Bestimmung des Antipyrins neben Pyramidon 380.
Eustis, F. A., Downing, F. B., Larsen, L. S. und Scribner, A. K. Untersuchung der Verunreinigungen von flüssigem Schwefeldioxyd für Kompressions-Kältemaschinen 293.

Fabre, J. H. und Brémond, E. Analyse verschiedener algerischer Traubensäfte 219.
Fagelston, I. Untersuchung von Gasen 432.
Mc Fail, L. W. siehe Richards, C. W.
Fairbrother, F. Verwendbarkeit von Phosphorpentoxyd als Trokkenmittel für Chlorwasserstoffgas 362.
Fajans, K. Neuere maßanalytische Methoden 117.
von Falkenhausen, M. siehe Fuchs, H. J.
Mc Farlane, W. D. Mikrocolorimetrische Bestimmung des Kupfers in biologischem Material 71.
Mc Farlane, W. D., Fulmer, H. L. und Jukes, Th. H. Colorimetrische Bestimmung von Eisen 71.

Fedorow, B. und Spryskow, A. Die Farbenreaktionen und die spektrophotometrische Bestimmung der Nitronaphthaline 188. — Reinigung von Dinitronaphthalin 192.
Feigl, F. Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl. 117.
Feinberg, S. J. Analyse von Konverter-Kupfer-Schlacke 435.
v. Fellenberg, Th. Bestimmung des Adsorptionsvermögens von Kohlen gegen verschiedene Stoffe 220.
Feriantschitsch, F. A. Analyse von Cassiteriterzen 434.
Fiedler, H. siehe Noll, A.
Filaudeau, J. Bestimmung des Alkoholgehaltes von Wein 219.
Filippova, V. N. siehe Antipov-Karatajev, I. N.
Findlay, G. H. siehe Snell, J. F.
Fink, H. und Berwald, E. Bestimmung der Bindefestigkeit der Kohlensäure im Bier 445.
Fischer, Alexander. Fluchtlinientafel zur Bestimmung des im flüssigen Siemens-Martin-Stahl gelösten Eisenoxyduls 50.
Fischer, Hellmut. Nachweis von Silber mit Dithizon 1. — Verhalten und Struktur der aus sauren und alkalischen Lösungen entstandenen komplexen Dithizonverbindungen 10. — Bestimmung des Gehaltes einer Dithizonlösung 10. — Verhalten von Wismut gegen Dithizon 15. — Herstellung von Elektrolytschmelzen zur Bestimmung von Beryllium 412.
Fischer, Hellmut, Leopoldi, Grete und v. Uslar, H. Quantitative Bestimmung kleiner Silbermengen mit Dithizon 1.
Fischer, R. Nachweis organischer Konservierungsmittel und künstlicher Süßstoffe in Lebensmitteln 64.
Fischl, F. Mikrobestimmung der Fructose neben Glucose, anderen Aldosen und Saccharose 236.
Fischler, F. und Kürten, F. H. Nachweis von Inosit und Inosithexaphosphorsäureester 60.
Fish, F. H. und Taylor, F. M. Einfluß der Verwendung von Überchlorsäure an Stelle von Salzsäure bei der Näherungsanalyse von Calciumsilicaten und von Kalkstein 373.
Fitterer, G. R. siehe Herty, C. H.
Flaschenträger, B. Bestimmung von Glycerin in Fetten und Ölen 232. — Bestimmung des spezifischen Gewichtes 232.
Fleming, W. B. Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 288.
Flexser, L. siehe Hammett, L. P.
Florentin, D. Bestimmung von Zinn in Fischkonserven 63.
Focet, B. siehe Sanfourche, A.
Foerster, F. siehe Mylius, F.
Fogelsohn, E. J., Kalmikowa, N. W. und Pipinikirowskie, M. J. Bestimmung des Schwefels durch Verbrennung in Stählen, Gußeisen usw. 438.
Folin, O. Mikrobestimmung von Zucker 450.
Folin, O. und Denis, W. Herstellung von Gummi-Ghatti-Lösung 239.
Folin, O. und Looney, J. M. Bestimmung von Histidin und Cystin nebeneinander 317.
Folin, O. und Svedberg, A. Dampfentwickler mit Siedeverzugsröhrchen 314.
Fränkel, S. und Jellinek, C. Bestimmung von Kohlenhydratgruppen in Proteinen 207.
Francis, E. H. siehe Frevert, H. W.
Franck, O. Bestimmung der Phosphorsäurebedürftigkeit von Böden 153. — Siehe auch Sundelin, G.
Frank, P. siehe Rosenheim, A.
Fraps, G. S. und Sterges, A. J. Bestimmung von Nitrat- und Nitritstickstoff im Boden 305.
Frear, D. E. Bestimmung des Säure-Basen-Gleichgewichts in Pflanzenaschen 452.
Frerichs, R. Das Wasserstoffisotop 41.
Frevert, H. W. und Francis, E. H. Untersuchungsgerät für die Bestimmung von Kohlenoxyd in Luft 422.
Frey, H. I. siehe Trénel, M.
Friedrich, A. Korrekturfaktor bei der Bestimmung von Alkoholspuren 232.
Friedrichs, J. und v. Kruska, H. Theoretische Untersuchungen über den Grad der Wirkung von Laboratoriumskühlern 279.
Froidevaux, J. siehe Kling, A.

Frolow, S. S. siehe Minajew, W. I.
Fromherz, H. und King, A. Englische und deutsche chemische Fachausdrücke 39.
Fuchs, H. J. Bestimmung des Reststickstoffs in Serum 239.
Fuchs, H. J. und v. Falkenhausen, M. Bestimmung des Reststickstoffs in physiologischem Material 239.
Fulmer, H. L. siehe Mc Farlane, W. D.
Fulton, Ch. C. Colorimetrische Bestimmung von Aspirin und Salicylsäure 382.
Funk, A. siehe Autenrieth, W.
Funk, H. und Demmel, M. Bestimmung des Quecksilbers mit Anthranilsäure 87.
Funk, H. und Römer, F. Über die quantitative Bestimmung einiger Metalle mittels Anthranilsäure IV. Die Bestimmung des Bleis und des Quecksilbers 85.
Furman, N. H. Neuere maßanalitische Methoden 117.

Gagos, K. A. siehe Germann, F. E. E.
Gallotti, M. siehe Crippa, G. B.
Garcia, M. F. Apparatur zur schnellen Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl, Eisen und Gußeisen 288, 289.
Gatterer, A. und Junkes, J. Funkenspektrum des Eisens von 4650 bis 2242 ÅE auf 13 photographischen Tafeln 421.
Gautheret, R. siehe Guilliermond, A.
Gerdel, R. W. siehe Morris, V. H.
Gerfeldt, E. Unsere Nahrungs- und Genußmittel, ihre Zusammensetzung, ihre Verfälschung und die lebensmittelrechtlichen Bestimmungen 442.
Gerhard, S. L. siehe Cork, J. M.
Gericke, S. Bestimmung des $P_2O_5$-Gehaltes eines Bodens zur Beurteilung des Düngerbedarfs 149. — Phosphorsäurebedürftigkeit des Bodens 152.
Gerlach, Walther und Gerlach, Werner. Steigerung der Empfindlichkeit bei Mikroanalysen durch Anwendung des Abreißbogens zur Emission der Grundlinien der Metalle 241.
Gerlach, Werner siehe Gerlach, Walther.
Germann, F. E. E., Gagos, K. A. und Neilson, C. A. Quantitative Bestimmung von Helium in Gasen 429.
Gettler, A. O., Niederl, J. B. und Benedetti-Pichler, A. A. Isolierung und Nachweis des in menschlichen und tierischen Organen physiologisch vorkommenden Äthylalkohols 230.
Gheller, E. siehe Cernătescu, R.
Giani, M. Mikrobestimmung von Phosphor 78.
van Giffen, H. J. Aufschlußmittel zur Mikrojodbestimmung in Schilddrüsen und anderen organischen Materialien 76.
Gingold, J. siehe Bichowsky, M.
Gittel, W. siehe Hiltner, W.
Glaser, A. siehe Rappaport, F.
Glocker, R. siehe Dehlinger, U.
Glocker, R. und Traub, W. Die photographische Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen 44.
Görlacher, H. Gerät zum Nachweis von Giftstoffen in der Luft 425.
Götte, E. siehe Schramek, W.
Goldschmidt, V. M. und Peters, Cl. Spektralanalytischer Nachweis der Metalle mit Hilfe des Lichtbogens 329.
Goldschmidt, V. M. und Thomassen, L. Röntgenographische Untersuchung der seltenen Erden 44.
Gollan, J. Gasmeßbürette 433.
Golse, J. Bestimmung des Kupfergehaltes in Wein 216.
Gonell, H. W. Überblick über die Kornzusammensetzung als Kenngröße staubförmigen Arbeitsgutes 69.
Goodall, F. L. Bestimmung des Sulfitschwefels in Fasern und sonstigen Geweben 463.
Gorbach, G. und Sablatnög, A. Bestimmung des Unverseifbaren in Lipoidextrakt 233.
Gortner, R. A. siehe Hoffman, W. F.
Mc Govern, E. siehe Pittman, A.
Graham, J. J. T. siehe Smith, C. M.
Grahmann, W. Bildung von Mischkrystallen aus einer Schmelze von $BaSO_4$ und $SrSO_4$ 163.
Grant, G. A. siehe Harding, V. J.

Grant, J. und Procter-Smith, H. Verwendung von Ultraviolettlicht für die Bestimmung von Spuren von Sulfiden 365.

Gray, G. P. und de Ong, E. R. Einfluß von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Ölen von Insektenvertilgungsmitteln 140.

Grayson, E. B. Apparatur zur Bestimmung des Milchfettes 121.

Green, D. siehe Swain, A. F.

Green, L. W. und Schoetzow, R. E. Bestimmung geringer Mengen von Peroxyd in Äther 439.

Greenspan, J. Hilfsgerät zum Einfüllen abgewogener fester Substanzen durch enge Öffnungen 281.

Grey, C. Ch. Jodometrische Bestimmung des Eisens 47.

Griffin, C. W. Theoretische Formeln für Extraktionsvorgänge und ihr Gültigkeitsbereich 284.

Griffon, H. und Buisson, M. Bestimmung von Arsenspuren nach der Methode von J. Cribier 118.

Grigaut. Bestimmung von Cholesterin 78.

Gross, H. siehe Signer, R.

Grounds, A. Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes in Röstgasen 294.

Groves, R. C. Analyse des Tones mit besonderer Berücksichtigung der Tonfraktionen des Bodens 130.

Gruenman, V. Bestimmung von Gelatine in Papier 461.

Grundmann, W. siehe Hiltner, W.

Guarnieri, P. Berechnung der Trockensubstanz in Tomatenkonserven 67.

Guastalla, M. siehe Emanuele, F.

Günther, E. siehe Brüne, F.

Günther, P. Entwicklung der Röntgenspektrographie 42.

Günther, P. und Stranski, I. N. Röntgenographische Untersuchung einer Kobalt-Nickellegierung 44.

Guilliermond, A. und Gautheret, R. Nachweis der Oxyflavonverbindungen in Blütenblättern 450.

Guldina, Eugenie J. siehe Tschernichow, J. A.

Guzelj, L. Einfluß der Säuren auf die potentiometrische Chlorid-Titration 257.

Haas, A. J. siehe Dawsey, L. H.

Haberlandt, H. Fluorescenzanalytische Untersuchungen von Mineralien 365.

Haddon, L. C. Abänderung der Präcipitinprobe 124.

Hager, H. Reaktion auf Cannabinol 155.

Hahn, H. siehe Menger, K.

Haitinger, M. Die Methoden der Fluorescenzmikroskopie 41.

Hall, W. T. siehe Treadwell, F. P.

Hamburg, M. Bestimmung der diastatischen Kraft in Malzen und Malzextrakten 445.

Hamilton, E. H. siehe Smith, C. M.

Hamilton, R. C. Bestimmung von Kupfer in Rattenleber 72.

Hammett, L. P. siehe Walden jun., G. H.

Hammett, L. P., Dingwall, A. und Flexser, L. Anwendung der Ultraviolettcolorimetrie für die Bestimmung der Stärke von organischen Säuren und Basen 365.

Hanak, A. Vorlage für die fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck 280.

Hanke, M. T. und Koessler, K. K. Bestimmung von Histamin in Eiweiß 316.

Hansen, C. J., Werres, H., Hiller, G. und Voituret, K. Entfernung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff mit Thionatlösungen zur Reinigung von Steinkohlendestillationsgas 292.

Hansen, H. C. siehe Snyder, R. S.

Harding, V. J. und Grant, G. A. Entfernen von Galactose aus Lösungen durch Bäckerhefe 204.

Harding, V. J., Nicholson, Th. F., Grant, G. A., Hern, G. und Downs, C. E. Analytische Methoden für die einzelnen Kohlenhydrate 204.

Harkort, H. und Harkort, H. J. Rationelle Schnellanalyse für die Rohstoffe der Keramik 127.

Harkort, H. J. siehe Harkort, H.

Harper, H. J. Bestimmung der Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden 153.

Harris, D. Bestimmung des Gehaltes von Oleum an freiem Schwefeltrioxyd 292.

Harris, M. Bestimmung von Blei in Spritzrückständen 137.
Hartig, H. E. und Sullivan, B. Bestimmung des Wassergehaltes von Weizen 361.
Hartley, G. S. und Moilliet, J. L. Bestimmung der Überführungszahlen 283.
Hartmann, B. G. und Hillig, F. Bestimmung der l-Äpfelsäure in Früchten und Fruchtprodukten 297.
Hartmann, F. siehe Maurer, E.
Hartmann, M. und Kägi, H. Bedeutung und Verwendung von Sapamin 368.
Hartung, W. H. siehe Munch, J. C.
Hartwell, B., Smith, J. und Damon, S. Bestimmung des Säure-Basen-Gleichgewichts in Pflanzenaschen 452.
Haug, K. und Ramse, K. Bestimmung des Säuregrades von Papier 460.
Haugaard, G. siehe Sørensen, Margrethe.
Heath, M. A., Bray, M. W. und Curran, C. E. Untersuchung alkalischer Schwarzlaugen von verschieden hohem Sulfidgehalt 292.
Heck, J. E., Hunt, H. und Mellon, M. G. Untersuchung der Fällung des Nitronnitrates aus Lösungen verschiedener Metallsalze unter wechselnden Bedingungen 59.
Heiduschka, A. und Bischoff, Elisabeth. Bestimmung der diastatischen Kraft in Malzen und Malzextrakten 444.
Heiduschka, A. und Möhlau, E. Untersuchung von Wein mit der Analysenquarzlampe 295.
Heinisch, O. Bestimmung der Keimfähigkeit physiologisch unreifer Gerste 444.
Helm, E. Bestimmung des Schaumes in Bier 448.
Helmer, E. siehe Brecht, W.
Hengl, F. Pflanzenschutzmittel und ihre Nachprüfung 137.
Herasymenko, P. und Pondělík, G. Bestimmung von Aluminiumoxyd in hochlegierten Stählen 51.
Herlinger, E. und Ungewiß, A. Polarisationsmikroskopische Untersuchung von Porzellanen 128.
Hern, G. siehe Harding, V. J.
Herting, O. Flüchtigkeit von Wolframtrioxyd mit Flußsäure bei Zusatz von Kieselsäure 330.
Herty, C. H., Fitterer, G. R. und Eckel, J. E. Bestimmung von Aluminiumoxyd im Stahl 52.
Hertzmann, J. siehe Rosenheim, A.
Herz, W. und Knoch, M. Bildung von Calciumglyceraten 401.
Herzfeld, A. Nachweis von Bierhefe in Preßhefe 447.
Herzog, A. Mikrochemische Papieruntersuchung 449.
Herzog, J. und Tietz, H. Nachweis von Campher in Campherspiritus 311.
Heudebert, Ch. siehe de Condé, G.
Heuser, H. siehe Köttgen, P.
v. Hevesy, G. und Böhm, J. Röntgenographische Bestimmung von Tantal 44, 45.
v. Hevesy, G. und Hobbie, R. Ermittlung des Molybdän- und Wolframgehaltes von Gesteinen 195.
v. Hevesy, G., Jantzen, V. Th. und Nishina, J. Röntgenographische Bestimmung von Hafnium 45.
Hibbard, P. L. Chemische Bestimmung der leicht löslichen Phosphorsäure im Boden 153.
Hildebrandt, K. siehe Benninghoff, A.
Hiller, Alma, Linder, G. C. und van Slyke, D. D. Bestimmung des fermentativen Zuckers mit Hefe in tierischen Geweben und Flüssigkeiten 204.
Hiller, Alma und van Slyke, D. D. Bestimmung von Stickstoff in physiologischen Flüssigkeiten 239.
Hiller, G. siehe Hansen, C. J.
Hillig, F. siehe Hartmann, B. G.
Hiltner, W. Ausführung potentiometrischer Analysen nebst vollständigen Analysenvorschriften für technische Produkte 120.
Hiltner, W. und Gittel, W. Beiträge zur Systematik eines potentiometrischen Analysenganges. III. Mitteilung: Die Abtrennung und Bestimmung von Quecksilber 28.
Hiltner, W. und Grundmann, W. Stabilisierte Silberelektrode als Vergleichselektrode 29.
Hinsberg, K. und Laszlo, D. Enteiweißung von Blut mit Quecksilber in neutraler und alkalischer Lösung 316.
Hirsch, P. siehe Tillmans, J.

Hobbie, R. siehe v. Hevesy, G.
Hock, A. siehe Niklas, H.
Høyrup, Margrethe siehe Sørensen, S. P. L.
Hofer, E. siehe Seith, W.
Hoffman, J. I. siehe Lundell, G. E. F.
Hoffman, W. F. und Gortner, R. A. Reinigung von Agar-Agar durch Elektrodialyse 323.
Hoffman, W. S. siehe Jacobs, H. R. D.
Hoffmann, A. Prüfung von Acetylsalicylsäuretabletten 382.
Hoffmann, W. Herstellung einer Standardlösung zur Bestimmung der Humifizierungszahl bei Moorböden 225.
Hofmann, R. und Vlădescu, J. Trennung des Nicotins von Albumin im Tabak 451.
Hohenberg, E. siehe Rappaport, F.
Holt, M. L. Volumetrische Bestimmung von Wolfram 199.
Holtz, F. Mikrobestimmung von Phosphat 77.
Hopper, T. H. Verbrennungsapparatur zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs im Boden 227.
Hoshall, E. M. siehe Jenkins, G. L.
Hossack, J. Bestimmung der gesamten und nichtflüchtigen Säure im Wein 218.
Houben, J. Ermittlung des Siedepunktsbereichs von Teerdestillat-Spritzwässern in Insektenvertilgungsmitteln 141.
Howard, H. C. siehe Sebastian, J. J. S.
Hrubeš, P. siehe Novák, V.
Hudson, J. H. siehe Sheppard, S. E.
Hunt, H. siehe Heck, J. E.
Hurd, L. C. und Reynolds, F. Verwendung von Cyclohexanol bei der colorimetrischen Bestimmung des Molybdäns 198.

Ihle, K. und Stollenwerk, W. Vergleich der Keimpflanzmethode mit der Aspergillusmethode 149.
Illarionow, W. W. und Ssolowjewa, Nina A. Ein rationelles Verfahren zur Verwendung von Selen in der Kjeldahlmethode 254.
Institution of Petroleum Technologists. Bestimmung von Öl in Insektenvertilgungsmitteln 140.
Internationaler Verband der Vereinigung von Textil- und Farbstoffchemikern. Bestimmung der Haltbarkeit von Farben auf Bekleidungsstoffen gegen Waschen, Schweiß und Wasser 144.
Ivanovszky, L. Ozokerit und verwandte Stoffe. I. Band: Einführung in die Rohstofflehre und Technologie der wachsverarbeitenden Industrien unter besonderer Berücksichtigung des Ozokerits 449.
Iwanowa, M. W. Untersuchung der Abhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften der Böden vom Kolloidgehalt 375.

Jackson, K. E. siehe Dehn, W. M.
Jacobs, H. R. D. und Hoffman, W. S. Bestimmung von Kalium 455.
Jahr, F. siehe Jander, G.
Jakovlew, R. S. Fehlerquellen bei der Verbrennungsanalyse von Gasen 428.
Jander, G. und Jahr, F. Maßanalyse 118.
Janovsky, J. V. Farbenreaktion des 1,5-Dinitronaphthalins 188.
Jantzen, V. Th. siehe v. Hevesy, G.
Jarach, M. siehe Losana, L.
Jarmus, J. M. siehe Plechner, W. W.
Jarmus, J. M. und Willets, W. R. Analyse von Titanpigmente enthaltender Papierasche 464.
Jeantet, P. siehe Cotton, A.
Jebsen-Marwedel, H. Prüfung der Hydrolyse des Glases von der Oberfläche her 136.
Jeglinski, H. Nachweis von Methanol in Spirituspräparaten 308.
Jelgasin, S. Trennung von Alkaloiden mit Hilfe von Puffergemischen 158.
Jellinek, C. siehe Fränkel, S.
Jellinek, K. Lehrbuch der physikalischen Chemie. 5. Band. Grenzflächenerscheinungen, Chemische Kinetik, Elektrolyse, 1. und 2. Aufl. 420.
Jenkins, G. L. und Hoshall, E. M. Untersuchung pepsinhaltiger Präparate 379.
Jensen, S. T. Bestimmung des Kohlenstoffs im Boden 226.

Johnson, C. M. Bestimmung des Kohlenstoffs in nichtrostenden Stählen 288.
Jones, E. V. Gefrierpunktsbestimmung der Milch nach der Hortvet-Methode 120.
Jones, F. A. siehe Twiss, D. F.
Joos, G. siehe Dittler, R.
Jordan, L. siehe Mc Crae, J. V.
Juckenack, A. siehe Bömer, A.
v. Jüptner, H. Bestimmung von Phosphor 78.
Jukes, Th. H. siehe Mc Farlane, W. D.
Jung, E. Bestimmung des Aluminiums im Boden 302.
Junkes, J. siehe Gatterer, A.
Juschtschenko, S. Gerät für die Reinheitsprüfung von Kohlensäure und anderen Gasen 426.

Kaczkowski, M. W. Waschapparat zur Prüfung von gefärbten Bekleidungsstoffen 144.
Kägi, H. siehe Hartmann, M.
Kahane, E. und Rabaté, J. Anwendung der polarimetrischen Analyse auf ein Gemisch von drei Sterinen 283.
Kalb, L. Oxydation von Indigokarmin zu Dehydroindigo 417.
Kalmikowa, N. W. siehe Fogelsohn, E. J.
Kameda, T. siehe Kolthoff, I. M.
Kampe, R. siehe Prinz, E.
Kaplan, A. M. siehe Wikoff, Helen L.
Karabaschew, N. siehe Balarew, D.
Kariyone, T. und Ohkura, K. Bestimmung der Hauptbestandteile von Spirituspräparaten 307.
Kasarinowa, Walentina Alexandrowna siehe Rosanow, S. N.
Katakousinos, S. und Papadimitriou, A. Bestimmung des Kaliums 304.
Kauffmann, H. Allgemeine und physikalische Chemie, 1. Teil, 5. Aufl. 41.
Kaufmann, H. und Beißwenger, A. Farbenreaktion von α-Nitronaphthalin und 1,5-Dinitronaphthalin in konz. Schwefelsäure 190.
Kauko, Y. Theoretische Grundlagen des Systems Base-Kohlensäure-Wasser und Bestimmung der Kohlensäure in der Luft mit Hilfe von Wasserstoff-Ionenkonzentrationsmessungen 421.
Kaupp, E. siehe Dehlinger, U.
Keil, H. L. und Nelson, V. E. Bestimmung von Kupfer in biologischem Material 72.
Kendall, A. I. Wirkung von Bakterien, Schimmelpilzen und Hefen auf Kohlenhydrate 204.
Kerényi, B. siehe Stasiak, A.
Kergonou, E. siehe Labat, J. A.
Kießling, L. E. Beeinflussung der Aspergillusmethode durch Huminsäure 148.
King, A. siehe Fromherz, H.
Kinzel, A. B. siehe Egan, J. J.
Kiprianow, A. J. und Suitsch, E. D. Bestimmung der Mono- und Dibenzolsulfosäuren 441.
Kirchner, F. Elementumwandlung durch schnelle Wasserstoffkerne 41.
Kirk, E. siehe van Slyke, D. D.
Kirk, P. L. siehe Miller, R. P.
Kleiber, M. Fehlermöglichkeiten bei der exakten Gasanalyse 428.
Klein, G. und Werner, O. Bestimmung von Oxyflavonverbindungen 450.
Kleiner, I. S. siehe Tauber, H.
Klemm, W. Anorganische Chemie 118.
Kling, A., Froidevaux, J. und Dubois, F. Untersuchung der Fettsubstanz in Mehlen 124.
Klinger, P. Analyse von hochprozentigem Ferrosilicium 53.
Klisiecki, A. siehe Parnas, J. K.
Kljatschko, J. A. und Burlak, G. F. Elektrolytische Bestimmung von Kupfer in Aluminiumlegierungen 436.
Knight, H. Bestimmung von Öl auf Blättern nach dem Spritzen 138.
Knoch, M. siehe Herz, W.
Koch, H. siehe Schlemmer, F.
Köhler, R. siehe Behr, J.
Köhler, S. Bestimmung der Kupferzahl von Papier 459.
Köhn, M. Mechanische Analyse des Bodens nach der Pipettenmethode 375.
Koessler, K. K. siehe Hanke, M. T.
Köttgen, P. und Heuser, H. Untersuchung des Bodens nach der Pipettenmethode 374.
Kohlrausch, A. Körperliche und psychische Lebenserscheinungen 118.

Kohlrausch, F. Löslichkeit von Calciumoxalat in Wasser 74.
Kohn-Abrest, E. Reaktion auf Cannabinol 155.
Kolarow, N. siehe Balarew, D.
Kolbach, P. siehe Windisch, W.
Kolbach, P. und Buse, R. Bestimmung der kolloiden Eiweißstoffe in Würze durch Adsorption mit aktiver Kohle 443.
de Kolossowsky, N. und Udowenko, W. W. Die spezifische Wärme und die molare Entropie verschiedener flüssiger Kohlenstoffverbindungen 283.
Kolthoff, I. M. Jodometrische Bestimmung von EisenIII-lösung 47. — Klassifikation der möglichen Arten von Verunreinigungen der Salzkrystalle 173. — Jodometrische Bestimmung des Antipyrins 380.
Kolthoff, I. M. und Kameda, T. Einstellung der Indikatorlösung auf den $p_H$-Wert der zu prüfenden Lösung 99.
Koluschewa, Anna siehe Balarew, D.
Koppel, I. Chemiker-Kalender 1935. 39. — Siehe auch Abegg, R.
Koppová, Anna siehe Němec, A.
Korenman, I. M. Nachweis von Ferricyaniden in Gegenwart von Ferrocyaniden 417.
Korschelt, E. siehe Dittler, R.
Kraemer, W. Beiträge zur Spektralanalyse mit Hilfe von empfindlichen, in dem der Glasoptik zugänglichen Gebiet liegenden Linien: Messungen im Funkenspektrum einer schwefelhaltigen Chromnickel-Kohlenstoff-Sonderlegierung 23.
Kraiczek, R. und Sauerwald, F. Bestimmung des Kohlenstoffs in hochkohlenstoffhaltigem Chrom 289.
Kramer, B. siehe Tisdall, F. F.
Kramer, B. und Tisdall, F. F. Bestimmung von Kalium im Serum 73.
Krantz, J. C. siehe Schmidt, J. E.
Krastew, St. siehe Balarew, D.
Kreipe, H. Nachweis des Benzalsorbits nach Reif 214.
Kremann, R. Reaktion zwischen Alkohol und Schwefelsäure 344, 346.
Kremann, R. und Neumann, H. Reaktion zwischen Methylalkohol und Schwefelsäure 344.
Kreulen, D. J. W. Untersuchung über die Bestimmung des Huminsäuregehaltes in verdünnten Lösungen mit Kaliumpermanganat 228.
Krieble, V. K. und Peiker, A. L. Bestimmung des Cyanwasserstoffs durch Destillation 56.
Kropf, O. Colorimetrische Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 287.
v. Kruska, H. siehe Friedrichs, J.
Krwawnik, H. Bestimmung der Farbe im Malz 444.
Kubelka, V. Analyse der künstlichen Beizmittel 143.
Kühl, H. und Czyzewsky, B. Nachweis von Spuren Arsen neben Quecksilber in saatgebeiztem Getreide oder dessen Mahlprodukten 144.
Kühn, St. Zusammenhang zwischen Hygroskopizität, adsorbierten Basen und physikalischen Eigenschaften des Bodens 376.
Kürten, F. H. siehe Fischler, F.
Kuhn, R. Bestimmung von Phosphat in biologischem Material 77.
Kuke, A. Leistungsfähigkeit des Roggensaatgutes unter dem Einfluß der Zeit und Bedeutung für die Keimpflanzmethode 147.
Kumanin, K. siehe Kwaschenin-nikow, J.
Kuttner, Th. und Lichtenstein, L. Bestimmung des anorganischen Phosphors in physiologischen Substanzen 77.
Kwascheninnikow, J. und Kumanin, K. Bestimmung der Gasdurchlässigkeit zur Untersuchung von Schamottescherben 131.

Labat, J. A. und Kergonou, E. Analyse einer Mischung der Hydrochloride von Cocain und Novocain 160.
Laby, T. H. siehe Eddy, C. E.
Ladenius, W. L. siehe van Creveld, S.
Lalande, A. Bestimmung von Äther bei Gegenwart von Wasser, Alkohol und Aldehyd 439.
Lampitt, L. H. und Rooke, H. S. Vorkommen und Ursprung von Blei in Sardinenkonserven 125.

Lang, K. Bestimmung kleiner Mengen Magnesium in biologischem Material 75. — Mikrobestimmung von Histidin 316. — Bestimmung von Histidin, Arginin, Prolin und Oxyprolin nebeneinander 317.
Lang, R. Neuere maßanalytische Methoden 117.
Laník, J. siehe Němec, A.
Larcheveque, M. Mechanische Analyse von Rohmaterial für die Keramik 125.
Larsen, L. S. siehe Eustis, F. A.
Larson, C. siehe Sundelin, G.
La Rotonda, C. Physikalische Eigenschaften von Kolloid-Ton 132.
Laster, R. Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten in Würze und Bier 443.
Laszlo, D. siehe Hinsberg, K.
Laur, H. Verwendung von unpolarisierbaren Elektroden für die Chlortitration 269.
Leavell, Gladys und Ellis, N. R. Bestimmung von Eisen in Milch oder Blut 121.
Leick, J. Das Wasser in der Industrie und im Haushalt 449.
Lenglen, M. Bestimmung des landwirtschaftlichen Wertes von Kalk und Kalksteinen in Bezug auf ihren Gehalt an freiem Kalk und an Calciumcarbonat 373.
Leoncini, G. Bestimmung der organischen Substanz im Boden 227.
Leonhard, A. siehe Dittrich, M.
Leopoldi, Grete siehe Fischer, Hellmut.
Lépine, Marie Th. J. Bestimmung des Ammoniakgehaltes in der Ofenatmosphäre beim Zementbrennen 426.
Lepper, W. Ausführung der Rohfaserbestimmung nach dem Weender-Verfahren 456.
Lesch, W. Colorimetrische Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure des Bodens 150.
Leulier, A. Mikrobestimmung von Kalium 75.
Levene, P. A. und Mori, T. Bestimmung von Kohlenhydratgruppen in Proteinen 207.
Lherme, G. Bestimmung des Alkohols von weißen Weinen 218.
Lichtenstein, L. siehe Kuttner, Th.
Lillig, R. Anwendungsmöglichkeit von konz. Schwefelsäure und konz. Schwefelsäure mit Zusätzen als Alkaloidfarbreagenzien 156.
Lilly, V. G. siehe Morris, S.
Linck, G. siehe Dittler, R.
Linder, G. C. siehe Hiller, Alma.
Lindow, C. W. siehe Elvehjem, C. A.
Lobanow, N. W. und Sweschnikow, A. M. Beitrag zur Neubauer-Methode zur Bestimmung der Phosphorbedürftigkeit von Böden 147.
Loch, P. Eine neuartige Vorrichtung zur quantitativen Gewinnung von Dialysaten 385.
Lochte, H. L. Vorrichtung zum Befestigen von Schmelzpunktsröhrchen am Thermometer 285.
Lockemann, G. Schlußwort zu den Ausführungen von Dr. W. Deckert: „Zur Frage des physiologischen Arsens und der Verwendung des Kjeldahlkolbens zu seinem Nachweis“ 340.
Löber, H. Verfahren der Schlämmanalyse 126.
Löbering, J. Potentiometrische Titrationen von Sulfit und Sulfoxylat allein und in Gegenwart von Hyposulfit 392.
Löwe, F. Bestimmung des Wassergehalts in Marmeladen, Konfitüren und Obstgelee mit dem Butterrefraktometer 298.
Lohmann, P. Untersuchungen über die Bestimmung von Pflanzennährstoffen in Böden 149.
Looney, J. M. siehe Folin, O.
Losana, L. und Jarach, M. Colorimetrische Schnellbestimmung von Molybdän in Stählen 198.
Lucas, A. Farbenreaktion zur Erkennung von indischem Hanf 155.
Luck, J. M. siehe Allen, F. W.
Lundell, G. E. F. Bedeutung der richtigen Durchführung chemischer Analysen 283.
Lundell, G. E. F., Hoffman, J. I. und Bright, H. A. Vorrichtungen zur colorimetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 287.
Lustig, B. Bestimmung der Kohlenhydratgruppen in Eiweißseren 207.
Lyons, A. B. Nachweis von Phthalsäurediäthylester in alkoholischen Zubereitungen 311.

Majorow, G. M. siehe Minajew, W. I.
Malsallez, P. Kontrolle der gleichbleibenden Zusammensetzung von Gasen 433.
Manchot, W. Anorganisch-Chemisches Praktikum 421.
Marden, J. W. und Rich, M. N. Bestimmung von Zirkon 102.
Margaria, R. Absorptionspipette für gasanalytische Untersuchungen 432.
Mark, H. siehe Menger, K.
Marquardt, A. Untersuchung der Abhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften der Böden vom Kolloidgehalt 375.
Marti, W. C. siehe Martinek, M. J.
Martin, H. Prüfung von Insektenvertilgungsmitteln aus Teer- und Mineralölen 139.
Martinek, M. J. und Marti, W. C. Gerät zum Nachweis geringer Mengen Kohlenoxyd in medizinischem Sauerstoff 424.
Mathieu, H. Manuel d'analyse chimique qualitative et quantitative 117.
Matthis, A. R. Bedeutung der mikroskopischen Papieranalyse zur Faseruntersuchung 460.
Mattox, W. J. siehe Tropsch, H.
Maulbetsch, A. siehe Wenger, P.
Maurer, E. und Hartmann, F. Bestimmung des Eisencarbids im gewöhnlichen Kohlenstoffstahl 50.
Mawson, C. A. und Ritchie, A. D. Apparatur zur Bestimmung der Milchsäure in physiologischen Flüssigkeiten 234.
Mayer, F. Chemie der organischen Farbstoffe 3. Aufl., II. Band: Natürliche organische Farbstoffe 203.
Meeker, E. W. und Wagner, E. C. Titration des Ammoniaks in Gegenwart von Borsäure 56.
Meier, F. W. und Schuster, L. Quantitative Bestimmung der Kieselsäure in unlöslichen Silicaten 81.
Meier, F. W. und Stuckert, L. Über die quantitative Bestimmung der Kieselsäure in unlöslichen Silicaten 81.
Meisenheimer, J. Der Aufbau der Moleküle aus den Atomen 118.
Mellon, M. G. siehe Heck, J. E.
Menger, K., Thirring, H., Mark, H., Scheminzky, F. und Hahn, H. Alte Probleme — Neue Lösungen in den exakten Wissenschaften 38.
van der Meulen, J. H. Jodometrische Bestimmung von Selen 57. — Bromojodometrische Bestimmung des Selengehalts von Seleniten, Selenaten und elementarem Selen 58.
Meyer, Walter. Untersuchung weingeisthaltiger pharmazeutischer Präparate 306. — Untersuchung seifenhaltiger Spirituspräparate 307. — Nachweis von Methylalkohol in Spirituspräparaten 309. — Untersuchung und Beurteilung von Liquor formaldehydi saponatus 309. — Herstellung von Kresolseifenlösung 310.
Michels, A. und Nederbragt, G. W. Bestimmung des Taupunktes von Naturgasen 431.
Mika, J. Die Mikrobestimmung der Alkalicarbonate. Mikroalkalimetrische Studien II 270.
Miller, C. Fr. Colorimetrische Bestimmung von Antimon in Kupferlegierungen 199.
Miller, M. siehe Niklas, H.
Miller, R. P. und Kirk, P. L. Calciumbestimmung im Serum 73.
Minajew, W. I., Frolow, S. S. und Majorow, G. M. Analyse von Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$) mit Azofarbstoffen 294.
Möhlau, E. siehe Heiduschka, A.
Moilliet, J. L. siehe Hartley, G. S.
Moles, E. und Roquero, C. Wirksamkeit verschiedener Trockenmittel 362.
Mono G. m. b. H. Verbrennung der brennbaren Anteile in einem Gasgemisch 428.
Monti, G. siehe Padovani, C.
Mori, T. siehe Levene, P. A.
Morris, S. und Lilly, V. G. Bestimmung des Cyanwasserstoffs durch Destillation 56.
Morris, V. H. und Gerdel, R. W. Colorimetrische Bestimmung des Kaliums in pflanzlichen Geweben 454.
Müller, A. Bestimmung von Zirkon 103.

Müller, Erich und Adelsberger, A. Maßanalytische Bestimmung der freien Säure in Eisensalzlösungen 178.
Müller, Wilhelm. Bestimmung der Ameisensäure in Fruchtsäften 296.
Munch, J. C., Crossley, F. S. und Hartung, W. H. Verhalten von Alkaloidreagenzien gegenüber einer Reihe von ephedrin- und ephedrinartigen Verbindungen 158.
Munro, A. C. und Seifert, R. Untersuchung pepsinhaltiger Präparate 379.
Myers, V. C. und Wardell, Emma L. Bestimmung von Cholesterin 78.
Mylius, F., Foerster, F. und Schoene, G. Bestimmung des Eisencarbids im gewöhnlichen Kohlenstoffstahl 50.
Mylius, W. Bestimmung der Borsäure in arsenfreien Borsilicaten 134.

Naehring. Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der durch Pflanzen aufnehmbaren Phosphorsäure von Böden 154.
Naeser, G. Über die Praxis der Teilstrahlungspyrometrie 363.
Nathusius, W. und Nelson, H. Milchgesetz nebst Ausführungsbestimmungen. Nachtrag 1934. 119.
Naumann, K. siehe Wöhlbier, W.
Nederbragt, G. W. siehe Michels, A.
Nehring, K. Bestimmung des Magnesiums im Boden mit o-Oxychinolin 303.
Neilson, C. A. siehe Germann, F. E. E.
Neishloss, M. siehe Thornton jun., W. M.
Nelson, H. siehe Nathusius, W.
Nelson, V. E. siehe Keil, H. L.
Němec, A. Bestimmung des Phosphorsäurebedürfnisses nach der Keimpflanzmethode und Verhältnis der dabei erhaltenen Werte zu dem Adsorptionsvermögen der Böden für $P_2O_5$ 147. — Bestimmung der Phosphorsäure in Böden und Vergleich seiner Methode mit der von Arrhenius 151.
Němec, A. und Koppová, Anna. Bestimmung des von Pflanzen aufnehmbaren Stickstoffs im Boden 306.
Němec, A., Laník, J. und Koppová, Anna. Colorimetrische Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure 150.
Nenitzescu, C. D. und Pana, C. Bestimmung der Reinheit von technischem, chlorhaltigem Phosgen 427.
Neseni, R. Untersuchung von Erbsen 67.
Neubauer, H. Untersuchungen über den Einfluß der Zeit auf die Brauchbarkeit des Roggensaatgutes für die Keimpflanzmethode 146.
Neuberg, C. Bestimmung von Ammoniak 237.
Neumann, H. siehe Kremann, R.
Neumann, W. Beiträge zur colorimetrischen $p_H$-Bestimmung bei höheren Temperaturen 89.
Nicholson, Th. F. siehe Harding, V. J.
Niederl, J. B. siehe Gettler, A. O.
Niklas, H. und Miller, M. Nachweis der Beziehungen zwischen Aspergillusmethode und Neubauermethode mit Hilfe der Korrelationsrechnung 148. — Theoretische Erörterungen über die Art der Bildung des Mittelwertes aus mehreren Einzelbestimmungen 284.
Niklas, H., Poschenrieder, H. und Hock, A. Verwendbarkeit von mikrobiologischen Methoden zur Bestimmung des Phosphorsäurebedürfnisses 148.
Niklas, H., Poschenrieder, H. und Trischler, J. Verwendbarkeit der Aspergillusmethode 148.
Nishigaki, N. siehe Osugi, S.
Nishina, J. siehe v. Hevesy, G.
Nobili, L. Nachweis von Harzseifen in Formalinseifenlösungen 310.
Noddack, Ida und Noddack, W. Geochemische Verteilungskoeffizienten der Elemente 46.
Noddack, W. siehe Noddack, Ida.
Noll, A., Bolz, F. und Fiedler, H. Bestimmung von Lignin in Zellstoff 458.
Noss, F. und Sadler, H. Mikroskopische Unterscheidung von Natronzellstoff und Sulfitzellstoff mit Hilfe der primären und sekundären Fluorescenz 459.
v. Nostitz, A. Untersuchungen über Hygroskopizität und Wasserkapazität für Bodenbonitierung 376.

Novák, V. und Hrubeš, P. Vorbehandlung der Bodenproben zur mechanischen Analyse 374.
Nowicki, B. siehe Terlikowski, F.
Nutting, P. G. Bindungsfestigkeit des Wassergehaltes von Bleicherden 377.

Ofner, R. Mikrobestimmung von Fructose neben Glucose und Saccharose 236.
Ohkura, K. siehe Kariyone, T.
Oks, R. S. siehe Winogradow, A. W.
Oltmanns, F. siehe Dittler, R.
de Ong, E. R. Bestimmung von Ölen in Insektenvertilgungsmitteln 140. — Siehe auch Gray, G. P.
Ostwald, Wilhelm. Adsorption von $BaCl_2$ auf der Oberfläche von gefälltem Bariumsulfat 161.
Osugi, S., Yoshie, S. und Nishigaki, N. Löslichkeit von Phosphaten in Abhängigkeit von der pH-Zahl 153.

Padovani, C. und Monti, G. Verwendung einer porösen Platte bei dem Riesenfeldschen Strömungsmesser 360.
Page, I. H. siehe van Slyke, D. D.
Pana, C. siehe Nenitzescu, C. D.
Panassjuk, W. I. Verwendbarkeit von Ferrosalzlösungen und von Ferrohydroxydniederschlägen als Reagenzien zur Sauerstoffbestimmung 427.
Pandalai, K. M. siehe Rao, G. G.
Papadimitriou, A. siehe Katakousinos, S.
Parnas, J. K. und Klisiecki, A. Apparat zur Titration kleiner Ammoniakmengen 240.
Patton, A. R. Mikroheizplatte für die Hydrolyse von Proteinen 360.
Patzsch, H. Bestimmung des Cholesterins 78. — Nachweis des Methanols in Spirituspräparaten 308. — Nahrungsmittelkontrolle nach amtlichen Methoden 443.
Pauli, W. Untersuchung von Zirkonoxychlorid 103.
Pauthenier, M. siehe Cotton, A.
Pavlas, P. siehe Staněk, Vl.
Payne, H. L. Bestimmung der Borsäure in Boraxmineralien 58.
Peiker, A. L. siehe Krieble, V. K.
Peters, A. W. Bestimmung von Kupfer im Blut 71.
Peters, Cl. siehe Goldschmidt, V. M.
Peters, J. P. und van Slyke, D. D. Manometrische Bestimmung von Kohlensäure 230.
Peterson, P. V. und Bergstrom, F. W. Verwendung einer Natriumamidschmelze zum Aufschluß von Silicaten, Ferrosilicium, Feldspat, Bauxit und ähnlichen Stoffen 118.
Peyer, W. Analytische Praxis in Apotheken- und nahrungsmittelchemischen Laboratorien 155.
Pfeffer, P. Bestimmung des Eisenoxyduls in humushaltigen Böden 304. — Trennung der Sesquioxyde von den Erdalkalien bei der Bodenanalyse 304.
Pfeiffer, A. Instrument zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes hygroskopischer Materialien, wie von Hölzern, Karton und Zigaretten 361.
Pipinikirowskie, M. J. siehe Fogelsohn, E. J.
Piratzky, W. Verwendung der Diastase „Merck" in der Gerstenanalyse 444.
Pirsch, J. Beziehungen zwischen der Konstitution und der Größe der molaren Schmelzpunktserniedrigung organischer Verbindungen bei Mikro - Molekulargewichtsbestimmungen 285.
Pittman, A. und Mc Govern, E. Nachweis von Öl auf Blättern nach dem Spritzen 138.
Plancher, G. Mikrobestimmung von Indikan 319.
Plechner, W. W. und Jarmus, J. M. Darstellung von reinem Titandioxyd und seine Verwendung als Titersubstanz bei der volumetrischen Bestimmung des Titans 200.
Pluzanski, W. Bestimmung der Haltbarkeit von Farben auf Bekleidungsstoffen gegen Waschen, Schweiß und Wasser 144.
Pondělík, G. siehe Herasymenko, P.
Ponomarjeff, W. D. siehe Tananaeff, N. A.
Ponte, A. Untersuchung von Bisulfiten des Handels 294.

Ponte, A. und Allegrini, R. Bestimmung von Eisen und Mangan in pflanzlichen Produkten 453.
Poock, A. siehe Brüne, F.
Popp, M. Probenahme und Untersuchung von Torfstreu 227.
Porchunow, P. M. siehe Ssingalowski, N. S.
Porfirjew, N. A. siehe Borkowski, A. A.
Porrazzo, V. Untersuchungen über den Stickoxydgehalt in verschiedenen Brenngasen 428.
Poschenrieder, H. siehe Niklas, H.
v. Possaner, B. und Weber, A. Ermittlung der Stoffkonsistenz von Halb- und Ganzstoffen in der Papierindustrie 460.
Power siehe Spannuth.
Pratt, J. H. Bestimmung von Eisenoxyd in Silicaten 50.
Preiß, W. Bestimmung des Hydrochinons 65.
Price, R. J. siehe Cunningham, Th. R.
Prinz, E. und Kampe, R. Handbuch der Hydrologie. II. Band: Quellen 120.
Procter-Smith, H. siehe Grant, J.
Prytz, M. Potentiometrische Titration von Berylliumsulfat mit Alkali 411.
Pugh, A. J. siehe Warren, R. G.

Rabaté, J. siehe Kahane, E.
Rabowski, G. W. siehe Winogradow, A. W.
Rabowski, G. W. und Raskatowa, G. W. Bestimmung des Sulfat-Ions in Gegenwart von Chromaten 437.
Radeloff, H. siehe Bredemann, G.
Ramcle, L. siehe Wathelet, E.
Ramse, K. siehe Haug, K.
Ranganathan, S. Verwendung von Ammoniummolybdat bei der Mikrobestimmung von Phosphor nach Kuttner 78.
Rao, G. G. und Pandalai, K. M. Jodometrische Bestimmung des Nitrits 59.
Rappaport, F. Mikrochemie des Blutes 70. — Apparatur zur Herstellung von doppelt destilliertem Wasser 280. — Bestimmung des Reststickstoffs im Serum 313.
Rappaport, F. und Engelberg, H. Mikrobestimmung von Indikan 319.
Rappaport, F. und Glaser, A. Bestimmung des Reststickstoffs und des Harnstoffs im Vollblut oder Serum 313, 314.
Rappaport, F. und Hohenberg, E. Mikrobestimmung des Eisens 48.
Raskatowa, G. W. siehe Rabowski, G. W.
Ray, P. C. und Sarkar, P. B. Verhalten und Eigenschaften des komplexen Berylliumfluorid-Ions 407.
Raymond, A. L. und Blanco, J. G. Bestimmung des fermentativen Zuckers in tierischen Geweben und Flüssigkeiten 204.
Reed, R. D. und Withrow, J. R. Bestimmung von Zirkon 102.
Reich-Rohrwig, W. Wasserbad für mikroanalytische Zwecke 359.
Reif, G. Nachweis von Sorbit bei Gegenwart von Dulcin und Saccharin 214, 215.
Reifenberg, A. Bestimmung von Kalium und Phosphor im Boden 223. — Bestimmung des Kolloidgehaltes im Boden auf kataphoretischem Wege 376.
Reihlen, H. Valenzprobleme der anorganischen Chemie 118. — Siehe auch Remsen-Reihlen.
Reinau, E. H. Alkoholmethode zur Wasserbestimmung in natürlichen Bodenproben und in künstlichen Bodengemischen 301.
Remsen-Reihlen. Einleitung in das Studium der Chemie. 9. Aufl. 116.
Rende, G. Farbenreaktion zur Erkennung von indischem Hanf 155.
Reuben, M. D. Zellstoffbewertung nach der Kupferoxydammoniak-Viscositätsprobe 459.
Reynolds, F. siehe Hurd, L. C.
Rhodes, F. H. und Younger, K. R. Bestimmung von Pyridinbasen in Gegenwart von Ammoniak 67.
Ribère, M. Reaktionen des Antipyrins und des Pyramidons 379.
Rich, M. N. siehe Marden, J. W.
Richards, C. E. siehe Barralet, F. O.
Richards, C. W. und Mc Fail, L. W. Bestimmung der Schaumbildungsneigung von Casein 69.
Richards, Th. und Singer, S. K. Bestimmung des Cyanwasserstoffs durch Destillation 56.

Richardson, F. W. Unterscheidung von frischem Rahm und durch Verdünnen mit Magermilch auf bestimmten Fettgehalt eingestellten Rahm 121.
Richter, E. Bewertung der Festigkeit von Zellstoff in der Papierfabrikation 461.
v. Riesen, Ilse siehe Steinitz, H.
Rimington, Cl. Bestimmung der Kohlenhydratgruppen in Eiweißseren 207.
Ritchie, A. D. siehe Mawson, C. A.
Robert, J. siehe Cuny, L.
Römer, F. siehe Funk, H.
Rooke, H. S. siehe Lampitt, L. H.
Roquero, C. siehe Moles, E.
Rosanow, S. N. und Kasarinowa, Walentina Alexandrowna. Colorimetrische Bestimmung der Titansäure in natürlichen Phosphaten 201.
Roseman, R. siehe Thornton jun., W. M.
Rosenheim, A. und Frank, P. Verhalten von Zirkonsalzen 103.
Rosenheim, A. und Hertzmann, J. Verhalten von Zirkonsalzen 103.
Rosenthaler, L. Kaliumantimonjodid als Alkaloidfällungsmittel 156. — Verseifung von Ölen, Fetten und höheren Fettsäuren auf dem Objektträger 233.
Rothenbach, E. Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten in Würze und Bier 443.
Roussopoulos, N. Bestimmung von Weinextrakt 221.
Ruff, O. Bildung von Mischkrystallen 176.
Ruiz, A. S. und Torres, Isabel. Bestimmung von Cholesterin 78.
Ruszkowski, M. Bestimmung von Campher in Campherspiritus 311.
Rusznyák, St. Bestimmung von Chlorid in biologischem Material 76.

Sablatnög, A. siehe Gorbach, G.
Sadler, H. siehe Noss, F.; Suida, H.
Saechtling, H. Hochpolymere organische Naturstoffe. Der Feinbau pflanzlicher und tierischer Gerüstsubstanzen und des Kautschuks 438.
Sandera, K. Untersuchungen über die optimalen Bedingungen der Krystallisation von Rübenzucker 70.
Sanfourche, A. und Focet, B. Bildung und Entwicklung eines komplexen ferriphosphorsauren Calciumsalzes 456.
Sapadinski, M. B. und Shogina, W. M. Colorimetrische Bestimmung des Vanadins 372.
Sarkar, P. B. siehe Ray, P. C.
Sastri, B. N. und Sreenivasaya, M. Enzymatischer Aufbau von Insektenkörper- und Pflanzensäften 451.
Satava, J. Bestimmung des Malzextraktes nach der Treberauslaugungsmethode 444.
Sauer, E. Kolloidchemisches Praktikum 421.
Sauerlandt, W. Veränderung der Gehalte an wurzellöslicher Phosphorsäure unter dem Einfluß der Vegetation 149.
Sauerwald, F. siehe Kraiczek, R.
Sawrugowa, Paula siehe Balarew, D.
Scharrer, K. Colorimetrische Bestimmung des Eisens in Ernteprodukten mit $\alpha$, $\alpha'$-Dipyridyl 452.
Schaum, K. siehe Dittler, R.
Scheffer, F. siehe Dirks, B.
Scheminzky, F. siehe Menger, K.
Schenck, H. Bestimmung des in flüssigem Siemens-Martin-Stahl gelösten Eisenoxyduls 50.
Schleicher, A. Qualitative Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie 241.
Schleicher, A. und Brecht-Bergen, N. Beiträge zur mikrochemischen Spektralanalyse im Hochfrequenzfunken 321.
Schlemmer, F. und Koch, H. Bestimmung von Alkaloiden durch Verdrängungstitration 157.
Schlenker, F. S. Mikrobestimmung von reduzierenden Zuckern und Saccharose im Pflanzensaft 449.
Schmalbruch, H. siehe Serger, H.
Schmidt, Albrecht. Die industrielle Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild und Erinnerungen an ihren Aufbau 39.
Schmidt, E. Nachweis von Quecksilber an gebeiztem Getreide 143.
Schmidt, E. G. Bestimmung von Ammoniak und Harnstoff in Körperflüssigkeiten 238.
Schmidt, J. E. und Krantz, J. C. Gerät zum Nachweis geringer

Mengen von Kohlenoxyd in medizinischem Sauerstoff 424.
Schneider, F. siehe Benedetti-Pichler, A. A.
Schoene, G. siehe Mylius, F.
Schoetzow, R. E. siehe Green, L. W.
Scholes, S. R. Bestimmung von Natrium in Glas 134.
Schollenberger, C. J. Bestimmung der organischen Substanz im Boden 227. — Bestimmung der Carbonatkohlensäure im Boden 301.
Schramek, W. und Götte, E. Dialysierapparat 388.
Schrauth, W. Farbenreaktion zur Unterscheidung des Tetrahydronaphthalins von Decahydronaphthalin 414.
Schuftan, P. Gerät zur exakten Gasanalyse 432.
Schulepowa, W. A. siehe Tananaeff, N. A.
Schultze, K. Verwendung von Agar-Agar zur Messung der Luftfeuchtigkeit 361.
Schuster, L. siehe Meier, F. W.
Schwarz, H. Die Mikrogasanalyse und ihre Anwendung 40.
Schwarz v. Bergkampf, E. Drehkrystallspektrograph 46.
Scribner, A. K. siehe Eustis, F. A.
Sebastian, J. J. S. und Howard, H. C. Mikroanalyse von Gasgemischen durch Aufnahme der Druck-Temperatur-Kurven 432.
Segshda, W. N. Prüfung von feuerfesten Materialien bezüglich der Deformation unter Belastung bei hohen Temperaturen 131.
Seifert, R. siehe Munro, A. C.
Seith, W. und Hofer, E. Einfluß der Wasserdampfwolke auf die Lichtausbeute des Funkens bei der quantitativen optischen Spektralanalyse 323.
Sémichon, L. Bestimmung des Alkohols im Wein 219.
Sendroy jun., J. siehe van Slyke, D. D.
Serger, H. und Schmalbruch, H. Untersuchung von vernierten Konservendosen 300.
Seuthe, A. Bestimmung des Schwefels und des Kohlenstoffs im Stahl 290.
Sewig, R. Objektive Photometrie 40.
Shaffer, R. W. Unterscheidung von gebleichtem Sulfat- und Sulfitzellstoff 458.
Sharma, B. S. Bestimmung von Spuren von Eisen III oder Eisen II 49.
Shaw, W. M. Bestimmung der Carbonatkohlensäure im Boden 301.
Sheppard, S. E. und Hudson, J. H. Bestimmung von labil gebundenem Schwefel in Gelatine und Proteinen 456.
Shogina, W. M. siehe Sapadinski, M. B.
v. 'Sigmond, A. A. J. Bestimmung der Phosphorsäure im Boden 150.
Signer, R. und Gross, H. Molekulargewichtsbestimmungen von synthetischen hochpolymeren Stoffen mittels der Ultrazentrifugen 286.
Silin, P. M. und Silina, Z. A. Colorimetrische Mikrobestimmung der Pektinstoffe 299.
Silina, Z. A. siehe Silin, P. M.
Simon, K. Herstellung von Humusextrakt 225.
Singer, S. K. siehe Richards, Th.
Skazin, L. siehe Snell, J. F.
Skrimshire, G. H. siehe Allport, N. L.
van Slyke, D. D. siehe Hiller, Alma; Peters, J. P.
van Slyke, D. D., Page, I. H. und Kirk, E. Manometrische Mikrobestimmung von Kohlenstoff 229.
van Slyke, D. D. und Sendroy jun., J. Manometrische Bestimmung der Kohlensäure 229.
Smith, C. M., Hamilton, E. H. und Graham, J. J. T. Bestimmung des Fluors unter Berücksichtigung der Mittel zur Schädlingsbekämpfung 137.
Smith, J. siehe Hartwell, B.
Smith, V. siehe Ware, A. H.
Snell, F. D. siehe Biffen, F. M.
Snell, J. F., Skazin, L., Atkinson, H. J. und Findlay, G. H. Herstellung von Ahornsirupen 300.
Snyder, R. S. und Hansen, H. C. Analyse des Caseins 68.
Sørensen, Margrethe und Haugaard, G. Anwendung der Orcinreaktion zur Bestimmung der Natur und Menge von Kohlenhydratgruppen in Proteinen 207.

Sørensen, S. P. L. und Høyrup, Margrethe. Herstellung von Hühnereiweiß 210.
Solon, K. Vereinfachung des Neubauerschen Analysenganges bei der Keimpflanzmethode 147.
Somogyi, M. Bestimmung des fermentativen Zuckers in tierischen Geweben und Flüssigkeiten 204.
Sossnowski, B. A. Bestimmung von Eisen in Erzen 436.
Sozański, S. siehe Terlikowski, F.
Spacu, G. und Drăgulescu, C. Über eine neue potentiometrische Methode für die Bestimmung der Sulfite 113.
Spannuth und Power. Bestimmung der Kohlenhydrate 205.
Speakman, J. C. Gerät zur Bestimmung der Oberflächen- und Grenzflächenspannung 366.
Springer, U. Charakterisierung der organischen Substanz im Boden 223.
Spryskow, A. siehe Fedorow, B.
Sreenivasaya, M. siehe Sastri, B. N.
Ssingalowski, N. S. und Porchunow, P. M. Bestimmung des Wolframs in Wolframiten 199.
Ssobolew, F. S. Ermittlung der Stickstoff- und Phosphorbedürftigkeit der Böden 152.
Ssolowjewa, Nina A. siehe Illarionow, W. W.
Stahl, W. Beiträge zur Borsäure-Alkohol-Flammenreaktion 342. — Schnelle Bestimmung kleiner Bormengen durch die Intensität der Flammenfärbung 348. — Mikrobrenner 351. — Halter für Bechergläser 353.
Staněk, Vl. und Pavlas, P. Nachweis von Saccharin in Bier und anderen Getränken 446.
Staniland, L. N., Tutin, F. und Walton, C. L. Ermittlung der Eignung des Waschmittels zwecks Zerstäubung von Insektenvertilgungsmitteln 141.
Stasiak, A. und Kerényi, B. Wertbestimmung pharmazeutischer Pepsinpräparate 377, 378.
Staudinger, H. Tabellen zu den Vorlesungen über allgemeine und anorganische Chemie. 2. Aufl. 42.
Steinberg, S. Mikrobestimmung der Fructose in Fingerbeerenblut 235.
Steinitz, H. und v. Riesen, Ilse. Mikrobestimmung von Fructose in Fingerbeerenblut 235.
Sterges, A. J. siehe Fraps, G. S.
Steuart, D. W. Beitrag zur Formalintitration der Proteine 122. — Bestimmung von Pektin in trockenen Apfeltrestern 299.
Stintzing, H. Chemische Analyse mit Hilfe von Röntgenstrahlen 43, 44.
Stock, E. siehe Tschirch, A.
Stoldt, W. Nachprüfung der Veränderungen des Butterfettes durch den Backprozeß 123.
Stollenwerk, W. siehe Ihle, K.
Stranski, I. N. siehe Günther, P.
Straub, Johann. Bestimmung von Eisen in biologischem Material 73.
Strebinger, R. Mikrobestimmung von Calcium 74.
Stschigol, M. Bestimmung von reinem Chloroform in Arzneigemischen 312.
Stubbs, J. R. und Elsdon, G. D. Ermittlung des Gefrierpunktes von Milchproben nach der Hortvet-Methode 120.
Stuckert, L. siehe Meier, F. W.
Suida, H. und Sadler, H. Anwendung der Trübungsmessung mittels des Stufenphotometers von Zeiss für Leimungsversuche 69.
Suitsch, E. D. siehe Kiprianow, A. J.
Sullivan, B. siehe Hartig, H. E.
Sundelin, G., Franck, O. und Larson, C. Vergleich der Methoden Mitscherlich und Neubauer zur Bestimmung der Phosphorbedürftigkeit von Böden mit dem Feldversuch 153.
Sutermeister, E. Casein und seine Verwendung 69. — Analyse von Streichpapieren 460.
Svedberg, A. siehe Folin, O.
Svedberg, The. Die Ultrazentrifuge und ihre Verwendungsgebiete 286.
Swain, A. F. und Green, D. Nachweis und Bestimmung von Öl auf Citrusblättern nach dem Spritzen 138.
Sweschnikow, A. M. siehe Lobanow, N. W.

Swift, E. A. Jodometrische Bestimmung von Eisen III 47.

Szent-Györgyi, A. Herstellung der Ascorbinsäure aus Nebennierenrinden, Orangen und Kohl 296.

Tacke, B. Probenahme und Untersuchung von Torfstreu 227.

Tananaeff, I. Bestimmung des Calciumoxyds in gebranntem Kalk 372. — Bestimmung von Kalium in Pflanzen mittels silberhaltigen Natriumnitrits 454.

Tananaeff, N. A. und Ponomarjeff, W. D. Nachweis von Arsen in Gegenwart von Antimon 183. — Maßanalytische Bestimmung von Sublimat mit Hilfe von Bleisulfid 185.

Tananaeff, N. A. und Schulepowa, W. A. Tüpfelmethode zur Bestimmung der Kationen in Gegenwart von Phosphat-Ion 179.

Tashiro, S. Indikator zur Bestimmung von Ammoniak in physiologischem Material 237.

Tauber, H. Nachweis von Monosacchariden neben reduzierenden Disacchariden 235. — Nachweis von Zucker in Harn und anderen Lösungen 235.

Tauber, H. und Kleiner, I. S. Nachweis von Monosacchariden neben Disacchariden 235.

Taurinš, A. Die Bestimmung von Kobalt in Form einer neuen Komplexverbindung 357.

Taxner, K. Bestimmung der Trockensubstanz in Tomatenmark mit dem Tomatenrefraktometer von Zeiss 297.

Taylor, F. E. siehe Castellani, A.

Taylor, F. M. siehe Fish, F. H.

Terlikowski, F., Sozański, S. und Nowicki, B. Bestimmung des organischen Kohlenstoffs im Boden 227.

Thirring, H. siehe Menger, K.

Thomassen, L. siehe Goldschmidt V. M.

Thompson, F. Bestimmung geringer Mengen Magnesium in Gegenwart von Phosphorsäure 200.

Thompson, J. G. und Acken, J. S. Bestimmung der Oxydeinschlüsse, insbesondere des Aluminiumoxyds in Stahl 51.

Thomson, R. T. Titration des Ammoniaks in Gegenwart von Borsäure 57.

Thornton, jun., W. M., Roseman, R. und Neishloss, M. Bestimmung des Wassers in krystallwasserhaltigen Salzen 362.

Tichwinskaja, E. I. siehe Winogradow, A. W.

Tietz, H. siehe Herzog, J.

Tillmans, J. siehe Bömer, A.

Tillmans, J., Hirsch, P. und Vaubel, R. Herstellung des Vitamins C aus Hagebutten 296.

Tischer, J. Bestimmung der Phosphorsäure mittels der Phosphormolybdänblau-Methode und deren Anwendung auf Pflanzenaschen 455.

Tisdall, F. F. siehe Kramer, B.

Tisdall, F. F. und Kramer, B. Bestimmung von Kalium in biologischem Material 75.

Torres, Isabel siehe Ruiz, A. S.

Traub, W. siehe Glocker, R.

Trauth, F. siehe Bäßler, K.

Travers, A. Bestimmung von Fluor 137.

Treadwell, F. P. und Hall, W. T. Bestimmung von Nitrat mit Nitron 59.

Treadwell, W. D. und Zürrer, Th. Gasanalytische Bestimmung des Stickstoffs in Sauerstoff 426.

Trénel, M. und Frey, H. I. Untersuchung der Böden durch Elektrodialyse 222.

Trischler, J. siehe Niklas, H.

Trolle, H. Farbenreaktion zur Erkennung von indischem Hanf 155.

Tropsch, H. und Mattox, W. J. Maleinsäure als Absorptionsmittel für die quantitative Bestimmung von Butadien in Gasgemischen 429.

Truog, E. Bestimmung der leicht löslichen Bodenphosphorsäure 153.

Tschernichow, J. A. und Guldina, Eugenie J. Über die volumetrische Bestimmung von Beryllium und Silicium in Lösungen ihrer komplexen Fluoride 406.

Tschirch, A. und Stock, E. Die Harze. Die botanischen und chemischen Grundlagen unserer Kenntnisse über die Bildung, die Entwicklung und die Zusammensetzung der pflanzlichen Exkrete. 3. Aufl., Band II, 1. Hälfte 154.

Tschopp, Emilio siehe Calatroni, R.
Tutin, F. siehe Staniland, L. N.
Twiss, D. F. und Jones, F. A. Bestimmung der Konzentration brennbarer Lösungsmitteldämpfe in Luft bis zur unteren Explosionsgrenze 424.

Udowenko, W. W. siehe de Kolossowsky, N.
Ungerer, E. Einfluß verschiedener Vorbehandlungsarten auf die Korngrößenbestimmung nach dem Dekantier- und Pipettenverfahren bei Bodenuntersuchungen 374.
Ungewiß, A. siehe Herlinger, E.
v. Uslar, H. siehe Fischer, Hellmut.
Utescher, K. Mechanische Charakterisierung von Mineralböden 376.

Vaubel, R. siehe Tillmans, J.
Vendl, M. Vorrichtung zur Schlämmanalyse kleiner Substanzmengen 125.
Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Versuchsstationen. Probenahme und Untersuchung von Torfstreu 227.
Vigreux, H. Siedeaufsatz für fraktionierte Destillationen 307.
Vila, A. Schnellhalbmikrobestimmung des Phosphors in organischem Material 78.
Villiers, A. Bildung von Äther aus Alkohol und Schwefelsäure 344.
Vinas, J. Bestimmung der Oberflächenspannung hinsichtlich ihrer Anwendung auf die Untersuchung von Insektenbekämpfungsmitteln 146.
Visser, H. Bestimmung der Phosphorbedürftigkeit von Böden 152.
Vlădescu, J. siehe Hofmann, R.
Vogt, E. Sorbitverfahren zum Nachweis von Obstwein 215.
Voituret, K. siehe Hansen, C. J.
Volhard. Untersuchung pepsinhaltiger Präparate 378.
Vorländer, D. Aminometrie von Alkaloiden 156.

Wagenaar, M. Nachweis von Blutspuren durch das Hämatoporphyrinspektrum 383.
Waggoner, C. St. siehe Drabkin, D. L.
Wagner, E. C. siehe Meeker, E. W.
Walden, jun., G. H., Hammett, L. P. und Edmonds, S. M. Volumetrische Bestimmung von Vanadin neben Eisen, Chrom und Molybdän 368.
Walton, C. L. siehe Staniland, L. N.
Wardell, Emma L. siehe Myers, V. C.
Ware, A. H. und Smith, V. Fällung von Alkaloiden durch Tannine und Verwendung von Antipyrin zum Nachweis von Tannin 159.
Warren, R. G. und Pugh, A. J. Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 151.
Wassiljew, A. Bestimmung von Nitrat mit Nitron 59.
Wathelet, E. und Ramele, L. Bestimmung der organischen Inkrusten in Holzzellstoff 458.
Weber, A. siehe v. Possaner, B.
Weber, H. H. Nachweis von Phosphorwasserstoff und von Arsenwasserstoff in Luft 424.
Weberbauer, A. Untersuchungen über die Säurebeständigkeit von Glas in Abhängigkeit von seiner chemischen Zusammensetzung und über die Verwitterung des Glases 135.
Wehrli, S. Mikrobürette zur Kohlenoxydbestimmung 422.
Weiß, F. Nachweis von p-Chlorbenzoesäure neben Benzoesäure 63.
Welker, W. H. Einfluß von Natriumchlorid auf den Nachweis reduzierender Zucker 235.
Wendel, W. B. Bestimmung der Milchsäure in Blutfiltraten 234. — Bestimmung der Brenztraubensäure 235.
Wenger, P., Cimerman, Ch. und Borgeaud, P. Mikrocalciumbestimmung im Serum 74.
Wenger, P., Cimerman, Ch. und Maulbetsch, A. Bestimmung des Blutharnstoffs 315. — Mikrobestimmung der Harnsäure im Harn 318.
Werner, H. Nachweis und Bestimmung kleinster Mengen verunreinigender hochmolekularer Stoffe 65.
Werner, O. siehe Klein, G.
Werres, H. siehe Hansen, C. J.
Wieninger, F. M. Bestimmung der Magnesia in Brauwässern, enthärteten Wässern usw. mit Kaliumpalmitatlösung 448.

Wikoff, Helen L., Busey, Maribodine und Kaplan, A. M. Untersuchung von Erdnußbutter 122.
Wiktorow, P. P. Untersuchung von Natriumsulfid 291.
Willets, W. R. siehe Jarmus, J. M.
Wilson, P. W. Colorimetrische Schnellbestimmung von Kohlensäure in Gasgemischen 426.
Windisch, W. und Kolbach, P. Bestimmung der diastatischen Kraft in Malzen 444.
Winkelmann, H. Kohlenoxydprüfer für die Untersuchung der Luft in Garagen 422.
Winkler, L. W. Bestimmung der Salpetersäure 59.
Winogradow, A. W., Rabowski, G. W. und Oks, R. S. Analyse des Ferrophosphors 55.
Winogradow, A. W. und Tichwinskaja, E. I. Bestimmung von Arsen in den Gasen der Herstellung von Kontaktschwefelsäure 294.
Withrow, J. R. siehe Reed, R. D.
Wöhlbier, W. und Naumann, K. Bestimmung der Phosphorsäure im Boden 154.
Woglum, R. S. Bestimmung der Flüchtigkeit von Öl 140.
Wohack, F. Bestimmung der Ameisensäure in Fruchtsäften 296.
Wohnlich, E. Bestimmung des Bleis in verzinnten Gefäßen 61.
Wolf, K. L. siehe Benninghoff, A.
Wrbanowa, Mara siehe Balarew, D. Zur Kenntnis der inneren Adsorption von Salzkrystallen 161.
Wreschner, Marie. Elektrocapillarität 41.
Wulf, Th. Die Bausteine der Körperwelt. Eine Einführung in die Atomphysik 420.

Yoshie, S. siehe Osugi, S.
Younger, K. R. siehe Rhodes, F. H.

Zäch, Cl. Bestimmung der Ameisensäure in Fruchtsäften 296.
Zahradníček, J. Colorimetrische Bestimmung von Magnesium 75.
Zechmeister, L. Carotinoide 204. — Einwirkung von Acetylbromid auf Cellulose 223.
Zeglin, H. siehe Auerbach, F.
van Zijp, C. Krystallfällung von Cholesterin bei Räucherung mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure 318. — Mikrochemischer Nachweis des Antipyrins 381.
Zimmer, E. Umsturz im Weltbild der Physik 38.
Zimmermann, W. Ätherbestimmung in Tinct. Valerian. aeth. 312.
Zublin, E. W. Bestimmung des Wassers in rohen Bleicherden 377.
Zürrer, Th. siehe Treadwell, W. D.
Zwikker, J. J. L. Einwirkung von Kalomel auf Alkaloidsalze und ihren Wert für die toxikologische Untersuchung 160.

# Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

Abgase, Bestimmung von Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Chlor, Salzsäure und Stickoxyden 425.
Absorptionspipette für gasanalytische Untersuchungen 432.
Absorptionsvermögen von Röntgenstrahlen 43.
Abstinente, Bestimmung des Äthylalkohols in Blut und Geweben 231.
Acetylcellulose. Unterscheidung von Filmen aus Acetylcellulose von anderen Filmen 461.
Acetylen, Nachweis in Luft 425. — Untersuchung in Gasgemischen 427.
Acetylsalicylsäure, titrimetrische Bestimmung 382; colorimetrische Bestimmung 381.
Acetylsalicylsäure-Tabletten, Prüfung 382.
Adsorption, innere, in Salzkrystallen 161.
Adsorptionsvermögen von Kohle, Bestimmung im Wein 220.
l-Äpfelsäure, Bestimmung in Früchten und Fruchtprodukten 297.
Äthan, Untersuchung in Gasgemischen 427.
Äther, Bestimmung, in Tinctura Valerianae aetherea 312; bei Gegenwart von Wasser, Alkohol und Aldehyd 439; geringer Mengen von Peroxyd 439. — Isolierung aus verdünnten Lösungen 440. — Apparat zur Isolierung 440.
Äthylalkohol, Isolierung und Nachweis in menschlichen und tierischen Organismen 230, 231.
Äthylbenzol, spezifische Wärme und molare Entropie 283.
Äthylen, Nachweis in Luft 425. — Untersuchung in Gasgemischen 427.
Äthylmercaptan. Intensität der Verfärbung von blanken Kupfer- und Silberstreifen beim Einhängen in eine Lösung von Äthylmercaptan in Benzin 291.
Agar-Agar, Verwendung zur Messung der Luftfeuchtigkeit 361.
Ahornsirupe, Herstellung 300.
Alkalicarbonate, Mikrobestimmung 270.
Alkaloide, Bestimmung, in Tabletten 155; durch Verdrängungstitration 157. — Fällung durch Tannine 159. — Trennung mit Hilfe von Puffergemischen 158. — Untersuchung 155. — Kaliumantimonjodid als Fällungsmittel für Alkaloide 156. — Aminometrie von Alkaloiden 156. — Verwendung von Bleitetrachlorid als Reagens 160.
Alkaloidfällungsmittel, Kaliumantimonjodid 156.
Alkaloidfarbreagenzien 156.
Alkaloidreagenzien, Verhalten gegen Ephedrin- und ephedrinartige Verbindungen 158.
Alkaloidsalze, Einwirkung von Kalomel für die toxikologische Untersuchung 160.
Alkohol, Bestimmung, in Formaldehydseifenlösung 309; im Wein mit dem Ebullioskop 218.
Alkoholische Zubereitungen, Nachweis von Phthalsäurediäthylester 311.
Allylsulfid. Intensität der Verfärbung von blanken Kupfer- und Silberstreifen beim Einhängen in eine Lösung von Allylsulfid in Benzin 291.
Aluminium, Tüpfelreaktion 180. — Nachweis in Papier 457. — Bestimmung, im Boden 302; in Ferrosilicium 54; in Konverter-Kupfer-Schlacke 435, 436; in Nickellegierungen 200.
Aluminiumlegierungen, Bestimmung von Kupfer 436.
Aluminiumoxyd, Bestimmung im Stahl 51.
Ameisensäure, Bestimmung in Fruchtsäften 296.

Aminometrie von Alkaloiden 156.
Ammoniak, Bestimmung, in frischem lufttrockenem Boden 306; in der Ofenatmosphäre beim Zementbrennen 426; in Körperflüssigkeiten 238. — Titration in Gegenwart von Borsäure 56. — Entfernung mittels Thionatlösungen zur Reinigung von Steinkohlendestillationsgas 292. — Mikroabsorptionsapparat zur Bestimmung 237. — Apparatur zur Titration kleiner Mengen 240.
Amygdalin, photometrische Untersuchung 209.
Analyse, polarimetrische, Anwendung 283. — Chemische, Bedeutung der richtigen Durchführung 283.
Analysengang, potentiometrischer 28.
Antimon, colorimetrische Bestimmung in Kupferlegierungen 199.
Antipyrin, mikrochemischer Nachweis 381; in Pyramidon 380. — Reaktionen 379. — Bestimmung 380, 381; neben Pyramidon 380. — Reagens auf Tannin 159.
Apatite, Bestimmung von Titan 203.
Apfeltrester, trockene, Bestimmung von Pektin 299.
Apparate 279, 359.
Archivpapier, Kupferzahl 459.
Arekolin, Reaktion 156.
Argentometrische Titrierungen, Indikatoren 31.
Argon, Bestimmung in Neon-Argon-Gasgemischen 430.
Argon-Neon-Gasgemisch, Untersuchung der Zusammensetzung 430.
Arsen, Nachweis, in Gegenwart von Antimon 183; unter Verwendung des Kjeldahlkolbens 338, 340; von Spuren neben Quecksilber in saatgebeiztem Getreide 144. — Bestimmung, von Spuren nach der Methode von J. Cribier 118; in den Gasen der Herstellung von Kontaktschwefelsäure 294.
Arsenwasserstoff, Nachweis in Luft 424.
Arzneigemische, Bestimmung von reinem Chloroform 312.
Asche, Bestimmung in Casein 68.
Aspirin siehe Acetylsalicylsäure.
Azofarbstoffe, Bestimmung mit Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$) 294.

Backfähigkeitswert von Mehlen 124.
Bariumphytinat, Darstellung 60.
Bariumsulfat-Niederschlag, Ursache des Festhaftens von $BaCl_2$ in dem Niederschlag beim Auswaschen 161. — Einschließen von Strontiumsulfat in Bariumsulfat 162.
Basen, organische, Bestimmung unter Anwendung der Ultraviolettcolorimetrie 365.
Basen-Säure-Gleichgewicht, Bestimmung in Pflanzenasche 451.
Bauxit, Aufschluss mit Natriumamid 118.
Beizmittel, Analyse 143.
Bekleidungsstoffe, Bestimmung der Haltbarkeit von Farben gegen Waschen, Schweiß und Wasser 144. — Waschapparat 144.
Benzalsorbit, Nachweis in Wein 214.
Benzoesäure, Nachweis in Lebensmitteln 64.
Benzoldampf, Nachweis in Luft 425.
Benzoldisulfosäure, Bestimmung 441.
Benzolmonosulfosäure, Bestimmung 441.
Benzoylaldehyd, spezifische Wärme und molare Entropie 283.
Beryllium, volumetrische Bestimmung in Berylliumfluoriden in Gegenwart von Silicofluoriden 406.
Bestandteile, organische, Nachweis und Bestimmung in menschlichem und tierischem Organismus 228.
Bier, Nachweis von Saccharin 446. — Bestimmung, der verschiedenen Zuckerarten 443; des Eisens 445; der Bindefestigkeit der Kohlensäure 445; des Schaumes 448. — Untersuchung 443.
Bierhefe, Nachweis in Preßhefe 447.
Bindefestigkeit von Kohlensäure, Bestimmung in Bier 445.
Bindungsfestigkeit des Wassers von Bleicherden, Bestimmung 377.
Biologisches Material, Bestimmung, von Kupfer 70, 71; von Eisen 73; von Calcium 73, 74; von Magnesium 75; von Kalium 75; von Chlor 76; von Jod 76; von Phosphat 77; von Phosphor 78.
Bisulfite, Untersuchung 294.
Blätter, frische, Bestimmung von Sulfit-Ionen 293.
Blanc fixe, Ermittlung in Streichpapier 460.
Blattoberfläche, Bestimmung von Mineralöl nach dem Spritzen von Insektenvertilgungsmitteln 141.

Blei, Tüpfelreaktion 180. — Nachweis in Papier 457. — Bestimmung, mit Anthranilsäure 85; von Silber 11; in verzinnten Gefäßen 61; in Manganbronze 200; in Spritzrückständen 137; kleiner Mengen, speziell in Farbstoffen 383. — Vorkommen und Ursprung in Sardinenkonserven 125.

Bleicherde, Bestimmung des Wassers 377. — Bindungsfestigkeit des Wassergehaltes 377.

Bleitetrachlorid, Reagens auf Alkaloide 160.

Blütenblätter, Bestimmung der Oxyflavonverbindungen 450.

Blut, Bestimmung, physiologisch vorkommenden Äthylalkohols 231; von Eisen 49, 121; von Kupfer 71; von Calcium 74; von Cholesterin 79, 80; des Harnstoffs und Ammoniaks 238; des Reststickstoffs 312, 314; des Harnstoffs 314, 315; von Indikan 319.

Blutfiltrate, Bestimmung der Milchsäure 234.

Blutharnstoff, Bestimmung 315.

Blutspuren, Nachweis durch das Hämatoporphyrinspektrum 383.

Boden, Nachweis der Beziehungen zwischen Aspergillusmethode und Neubauermethode 148. — Bestimmung, von Phosphorsäure 146, 148, 149, 153, 223; der citronensäurelöslichen Phosphorsäure 150, 151; von Kali 146; der Düngebedürftigkeit 152; der von Kolloidkomplexen adsorbierten Kalium- und Phosphormengen 223; des Kohlenstoffs 226, 227, 305; der organischen Substanz 227; des gebundenen Wassers 301; der Carbonatkohlensäure 301; von Aluminium 302; von Magnesium 303; von Kalium 304; von Eisenoxydul in humushaltigen Böden 304; des Gesamtstickstoffs 305; des Nitratstickstoffs 305; des Nitritstickstoffs 305; von Ammoniak in lufttrockenen Bodenproben 306; des Kolloidgehaltes 376; der Hygroskopizität und Wasserkapazität für Bodenbonitierung 376. — Trennung, der Sesquioxyde von den Erdalkalien 304; der Humusstoffe von der organischen Substanz 223. — Mechanische Analyse 374. — Schlemmanalyse 376. — Untersuchungen, über die Bestimmung von Pflanzennährstoffen 149; mit Hilfe der Elektrodialyse 222. Aspergillusmethode 148. — Vergleich der Keimpflanzenmethode mit der Aspergillusmethode 149. — Nachwirkung eines Düngungsversuchs mit steigendem $P_2O_5$-Gehalt 149. — Verfahren zur Wirkungsbestimmung der Dünger 152. — Phosphorsäurebedürftigkeit 152, 153. — Messung der Transpirationsintensität junger Pflanzen zur Feststellung des Düngungszustandes eines Bodens 377. — Ermittlung der mechanischen Zusammensetzung 375. — Untersuchung 374. — Abhängigkeit physikalischer Eigenschaften vom Kolloidgehalt 375. — Zusammenhang zwischen Hygroskopizität, adsorbierten Basen und physikalischen Eigenschaften 376. — Charakterisierung der organischen Substanz 223. — Verbrennungsapparatur zur Bestimmung des Kohlenstoffs 227.

Bodengemische, künstliche, Bestimmung des Wassers nach der Alkoholmethode 301.

Bodenproben, Bestimmung, des von Pflanzen aufnehmbaren Stickstoffs 306; natürliche, Bestimmung des Wassers nach der Alkoholmethode 301.

Bodenuntersuchung 146, 222, 301, 374. — Bildung von Mittelwerten bei biologischen Bodenuntersuchungen 284.

Bor, Bestimmung kleiner Mengen durch die Intensität der Flammenfärbung 348. — Apparatur 351.

Boraxmineralien, Bestimmung der Borsäure 58.

Borsäure, Bestimmung, in Boraxmineralien 58; in Borsilicaten 134.

Borsäure - Alkohol - Flammenreaktion 342.

Borsilicate, Bestimmung der Borsäure 134.

Brauwässer, Bestimmung der Magnesia 447.

Brenngase, Bestimmung des Stickoxyds 428.

Brennkalk, Bestimmung von Calciumoxyd 372.

Brenztraubensäure, Bestimmung 234.

Brucin, Reaktion 156. — Trennung von Strychnin 158.

Butadien, Verwendung von Maleinsäure als Absorptionsmittel für die Bestimmung in Gasgemischen 429

Butan, Untersuchung in Gasgemischen 427. — Verflüssigtes, Prüfung auf seinen Gehalt an freiem Schwefel 70.
Butterfett, Veränderung durch den Backprozeß 123.
Butterrefraktometer, Verwendung zur Bestimmung des Wassergehalts in Marmeladen, Konfitüren und Obstgelee 298.
Butyrase, Nachweis 451.

Cadmium, Bestimmung von Silber 14.
Calcium, Bestimmung, in Ferrosilicium 55; in Konverter-Kupfer-Schlacke 435, 436; in Serum 73, 74; in Plasma 74.
Calciumcarbonat, Bestimmung, in Kalk und Kalksteinen 373; in Streichpapier 461.
Calciumchloridlösungen, Farbtonänderung von mit verschiedenen Indikatoren versetzten Lösungen verschiedener Konzentration beim Erhitzen und Wiederabkühlen 94, 96.
Calciumferriphosphat, Bildung und Entwicklung 456.
Calciumglycerophosphat, maßanalytische Bestimmung 398.
Calciumoxyd, Bestimmung in gebranntem Kalk 372.
Calciumsilicate, Verwendung von Überchlorsäure an Stelle von Salzsäure bei der Näherungsanalyse 373.
Campher, Bestimmung in Campherspiritus 307, 311.
Campherspiritus, Bestimmung des Camphers 307, 311.
Cannabinol, Reaktion 155.
Carbonatkohlensäure, Bestimmung im Boden 301.
Casein, Bestimmung, der Schaumbildungsneigung 69; in Streichpapier 460. — Analyse 68. — Gehalt an Galactose 210.
Cassiteriterze, Analyse 434. — Bestimmung von Zinn 434.
Cellulose, Nachweis 211.
Chemische Analyse, richtige Durchführung 283.
Chinin, Trennung von Euchinin 158.
Chinolin, Bestimmung in Gegenwart von Ammoniak 67. — Spezifische Wärme und molare Entropie 283.
Chinon, Bestimmung in Heringslake und Salzheringen 66.
Chlor, Nachweis in Papier 458. — Bestimmung, in Abgasen und atmosphärischer Luft 425; in biologischem Material 76.
Chloramin-T, Verwendung bei der Titration von Kaliumjodid an Stelle von Kaliumjodat 371.
o-Chlorbenzoesäure, Nachweis in Lebensmitteln 64.
p-Chlorbenzoesäure, Nachweis, neben Benzoesäure 63; in Lebensmitteln 64.
Chloride, Nachweis neben anderen Halogeniden 119. — Einfluß der Säuren auf die potentiometrische Titration 257.
Chlor-Ion, Bestimmung in biologischem Material 76.
Chloroform, Bestimmung in Arzneigemischen 312.
Chlorwasserstoffgas, Verwendung von Phosphorpentoxyd als Trockenmittel 362.
Cholesterin, Bestimmung 78; in Blut und Serum 79, 80. — Untersuchung 78. — Krystallfällung bei Räucherung mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure 318.
Chrom, hochkohlenstoffhaltiges, Bestimmung von Kohlenstoff 289.
Chromate, Nachweis in Papier 457. — Bestimmung in Gegenwart von Sulfaten 437.
Chromnickel - Kohlenstoff - Sonderlegierung, Messungen im Funkenspektrum 23.
Citrusblätter, Nachweis und Bestimmung von Öl nach dem Spritzen 138.
Cocain, Bestimmung 160. — Trennung des Cocainchlorhydrats von Novocainchlorhydrat 160. — Einwirkung von Kalomel 160. — Mikroskopische Charakterisierung 160.
Coffein, Reaktion 156.
Collidin, Bestimmung in Gegenwart von Ammoniak 67.
Cyanid 56.
Cyanwasserstoff, Bestimmung durch Destillation 56.
Cyclohexandampf, Nachweis in Luft 425.
Cyclohexanol, Verwendung bei der colorimetrischen Bestimmung von Molybdän 198.

Decahydronaphthalin, Farbreaktionen zur Unterscheidung von Tetrahydronaphthalin 414.
Destillation, fraktionierte, bei vermindertem Druck, Vorlage 280.
Dextrin, Nachweis 211. — Veresterung 213.

Diäthylanilin, spezifische Wärme und molare Entropie 283.
Dialysate, Vorrichtung zur Gewinnung 385. — Apparatur 386.
Diastase, Nachweis 451.
Diastatische Kraft, Bestimmung in Malz und Malzextrakt 444.
Dibenzolsulfosäure, Bestimmung 441.
Dichte von Gasen, Apparat zur Bestimmung 433.
Dimethylanilin, spezifische Wärme und molare Entropie 283.
1,5-Dinitronaphthalin, Farbreaktion 188, 189, 190, 193.
1,8-Dinitronaphthalin, Farbreaktion 189, 190, 193.
Disaccharide, photometrische Untersuchung 209.
Drehkrystallspektrograph 46.
Drogenpulver, Bestimmung der Alkaloide 159.
Düngebedürftigkeit der Böden, Bestimmung 152.
Dünger, Bestimmung des Nitratstickstoffs 305.
Dulcin, Nachweis in Lebensmitteln 64.

Einfüllen abgewogener fester Substanzen durch enge Öffnungen, Hilfsgerät 281.
Eisen, Nachweis in Papier 457. — Colorimetrische Bestimmung, in Ernteprodukten 452; in pflanzlichen Produkten 453; in Bier 445; in Ferrosilicium 55; in Konverter-Kupfer-Schlacke 435, 436; in Erzen 436; in Milch 121; in Blut 121; in biologischem Material 73; in Schilddrüsen 73; jodometrische Bestimmung 47, 48; in Blut und Geweben 49; von Spuren Eisen III und Eisen II 49. — Gehalt in Mosten 219. — Apparat zur Bestimmung von Kohlenstoff 288, 289.
Eisencarbid, Bestimmung in Kohlenstoffstahl 50.
Eisenoxydul, Bestimmung, in humushaltigen Böden 304; in flüssigem Siemens-Martin-Stahl 50. - Fluchtlinientafel zur Berechnung des im Stahl gelösten Eisenoxyduls 50.
Eisensalzlösungen, maßanalytische Bestimmung der freien Säure 178.
Eiweiß, Nachweis in Milchzucker 65.
Eiweißserum, Bestimmung der Kohlenhydratgruppen 207.
Eiweißstoffe, kolloide, Bestimmung in Würze 443.
Elektrolyse, Anwendung bei der qualitativen Mikroanalyse 241.
Elemente, geochemischer Verteilungskoeffizient 46. — Untersuchung über die Empfindlichkeit der Bestimmung in Legierungen 46.
Email 134. — Verwendung von Segerkegeln zur Bestimmung der Schmelzbarkeit 136.
Emulsin, Nachweis 451.
Entropie, molare, verschiedener flüssiger Kohlenstoffverbindungen 283.
Ephedrin, Reaktion 156. — Verhalten gegen Alkaloidreagenzien 158.
Ephedrinartige Verbindungen, Verhalten gegen Alkaloidreagenzien 158.
Ephetonin, Reaktion 156.
Erbsen, Untersuchung 67.
Erdalkalien, Tüpfelreaktion 180. — Trennung, von Phosphat-Ion 181, 182; von Sesquioxyden im Boden 304.
Erdnußbutter, Analyse 122.
Ernteprodukte, colorimetrische Bestimmung von Eisen 452.
Erze, Bestimmung von Eisen 436.
Euchinin, Trennung von Chinin 158.
Extrakte, Bestimmung, der Alkaloide 159; im Wein 221.
Extraktionsvorgänge, theoretische Formeln und Gültigkeitsbereich 284.

Farbe von Malz, Bestimmung 444; Bestimmung der Haltbarkeit von Farbe auf Bekleidungsstoffen gegen Waschen, Schweiß und Wasser 144. — Waschapparat 144.
Farbstoffe, Bestimmung von Blei 383.
Faser, Bestimmung, des Sulfitschwefels 463. — Bedeutung der mikroskopischen Papieranalyse zur Faseruntersuchung 460.
Feldspat, Aufschluß mit Natriumamid 118.
Ferricyanide, Nachweis in Gegenwart von Ferrocyaniden 417.
Ferrieisen, Bestimmung neben Ferroeisen in sauren Stahlofenschlacken 50.
Ferroeisen, Bestimmung neben Ferrieisen in sauren Stahlofenschlacken 50.
Ferro-Ferricyanidlösung, Verwendung als Adsorptionsindikator für argen-

tometrische Titrierungen 35. — Herstellung 34.
Ferrohydroxydniederschläge, Verwendung als Reagens zur Bestimmung von Sauerstoff 427.
Ferrophosphor, Analyse 53, 55.
Ferrosalzlösungen, Verwendung als Reagens zur Bestimmung von Sauerstoff 427.
Ferrosilicium, Bestimmung, des Kohlenstoffs 53; des Mangans 54; des Phosphors 54; des Schwefels 54; des Aluminiums 54; des Titans 54; des Calciums 55; des Magnesiums 55; des Kupfers 55; des Eisens 55; des Siliciumdioxyds 55; des Stickstoffs 55. — Analyse 53. — Aufschluß mit Natriumamid 118.
Fett, Bestimmung, von Glycerin 232; im Casein 69; in Milch 121. — Untersuchung 122. — Verseifung auf dem Objektträger 233. — Charakterisierung kleiner Mengen durch Mikrojodzahl, Verseifungszahl und Säurezahl 233. — Verhalten der Fettsubstanz in Mehlen 124.
Fettsäuren, höhere, Verseifung auf dem Objektträger 233.
Feuchtigkeit, Bestimmung im Rohmaterial für Isolierpappen 463. — Siccometer zur selbsttätigen Bestimmung und Registrierung des Feuchtigkeitsgehaltes von Papierbahnen 463. — Instrument zur Bestimmung der Feuchtigkeit hygroskopischer Materialien 361.
Feuerfeste Materialien, Prüfung 131.
Filme. Unterscheidung von Filmen aus Viscose, Kupfercellulose, Acetylcellulose, Nitrocellulose und Gelatine 461.
Fingerbeerenblut, Mikrobestimmung von Fructose 235.
Fischkonserven, Bestimmung von Zinn 63.
Flüssigkeiten, Bestimmung der Grenzflächenspannung 367.
Fluor, Bestimmung in Schädlingsbekämpfungsmitteln 137.
Formaldehyd, Nachweis in Papier 457. — Bestimmung in Formalinseifenlösungen 310.
Formaldehydseifenlösung, Bestimmung von Alkohol 309.
Formalinseifenlösungen, Bestimmung des Alkohols 309; des Formaldehyds 310. — Prüfung, auf Harzseifen 310. — Herstellung 310.
Fruchtpräparate 296.
Fruchtprodukte, Bestimmung der l-Äpfelsäure 297.
Fruchtsäfte, Bestimmung der Ameisensäure 296.
Fruchtsirupe 296.
Früchte, Bestimmung der l-Äpfelsäure 297.
Fructose, Nachweis 211. — Mikrobestimmung, neben Glucose, anderen Aldosen und Saccharose 236; in Fingerbeerenblut 235. — Veresterung 213. — Wirkung und Einfluß von Monilia krusei 206.

Galactose, Reaktion mit Saccharomyces marxianus 206. — Gehalt, in Serum-Albumin von Pferden 210; in Pferdeserum-Globulin 210; in Casein 210; in Lactalbumin 210.
Garage, Kohlenoxydprüfer für die Untersuchung der Luft 422.
Gasanalyse 421. — Fehlerquellen 427. — Prüfgerät 423. — Gerät, für Reinheitsprüfung von Gasen 426; für die exakte Gasanalyse 432. — Absorptionspipette 432.
Gasdurchlässigkeit von Schamottescherben, Bestimmung 131.
Gase, Bestimmung, von Arsen in den Gasen der Herstellung von Kontaktschwefelsäure 294; nicht kondensierbare, Bestimmung in flüssigem Schwefeldioxyd 293. — Kontrolle der gleichbleibenden Zusammensetzung von Gasen 433. — Gerät, zur Untersuchung 432; zur Bestimmung von in Wasserdampf enthaltenen Gasen 433; für die Bestimmung von Helium 429; für die Reinheitsprüfung 426. — Apparat zur Bestimmung der Dichte 433. — Fehlerquellen bei der Verbrennungsanalyse 428.
Gasgemische, Bestimmung von Kohlensäure 426. — Verbrennung der brennbaren Anteile 428. — Verwendung von Maleinsäure als Absorptionsmittel für die Bestimmung von Butadien 429. — Analyse durch Aufnahme der Druck-Temperatur-Kurven 432.
Gas-Luft-Gemische, Bestimmung von Sauerstoff 427.
Gasmeßbürette 433.
Gefäße, verzinnte, Bestimmung, von Blei 61; von Zinn 61.
Gefrierpunkt von Milch, Bestimmung 120.

Gehirn, Bestimmung von Äthylalkohol 231.
Gelatine, Bestimmung, des labil gebundenen Schwefels 456; in Papier 461. — Unterscheidung von Filmen aus Gelatine von anderen Filmen 461.
Gelierprobe für gelierende Pektinpräparate 299.
Gerste, unreife, Bestimmung der Keimfähigkeit 443. — Analyse 444.
Geschirremail, Prüfung der Säurebeständigkeit 136.
Gesteine, Ermittlung von Molybdän und Wolfram 195.
Getränke, Nachweis von Saccharin 446. — Apparat 446.
Getreide, gebeiztes, Nachweis, von Quecksilber 143; von Spuren Arsen neben Quecksilber 144.
Gewebe, Bestimmung, physiologisch vorkommenden Alkohols 231; von Eisen 49; des Sulfitschwefels 463; pflanzliche, Bestimmung von Kalium 454.
Giftstoffe, Nachweis in Luft 425.
Glas, Bestimmung von Natrium 134. — Untersuchung der Säurebeständigkeit und der Verwitterung 135. — Hydrolyse des Glases von der Oberfläche 136.
Glucose, Veresterung 212. — Wirkung und Einfluß von Proteus vulgaris 206.
Glycerin, Bestimmung in Fetten und Ölen 232. — Veresterung in indifferenten Verdünnungsmitteln 212.
Glycerinphosphorsaures Calcium siehe Calciumglycerophosphat.
Glycerinphosphorsaures Natrium siehe Natriumglycerophosphat.
Glykogen, Nachweis 211. — Photometrische Untersuchung 209.
Grenzflächenspannung, Bestimmung 366. — Herabsetzung der Grenzflächenspannung zwischen einer schwach sauren oder alkalischen wäßrigen Lösung und einer Lösung von Sapamin in Benzin 368. — Gerät 366.
Gußeisen, Bestimmung des Schwefels durch Verbrennung 438. — Apparat zur Bestimmung von Kohlenstoff 288, 289.

Hämoglobin, Bestimmung von Kupfer 72.
Hafnium, röntgenspektroskopische Bestimmung 45.
Hagebutten, Verwendung zur Herstellung von Vitamin C 296.
Hanf, indischer, Farbenreaktion zur Erkennung 155.
Harmalin, Trennung von Harmin 158.
Harmin, Trennung von Harmalin 158.
Harn, Nachweis von Zucker 235. — Bestimmung 238; Mikrobestimmung der Harnsäure 318.
Harnsäure, Mikrobestimmung im Harn 318.
Harnstoff, Bestimmung, in Körperflüssigkeiten mit dem Mikroabsorptionsapparat 238; im Vollblut oder Serum 312; in hämolysiertem Blut 314; in nicht hämolysiertem Blut 315; in Serum und Plasma 315. — Gasmeßbürette zur Bestimmung in Urin 433.
Harze, Nachweis in Papier 457.
Harzseifen, Prüfung in Formalinseifenlösungen 310.
Hefe, Untersuchung 443.
Helium, Gerät für die Bestimmung in Gasen 429.
Heringslake, Bestimmung von Chinon und Hydrochinon 66.
Hilfsgerät zum Einfüllen abgewogener fester Substanzen durch enge Öffnungen 281.
Himbeersirupe 300.
Histidin, Mikrobestimmung 316; neben Cystin, Arginin Prolin und Oxyprolin 317. — Trennung von Tyrosin 316.
Hochmolekulare Stoffe, Nachweis und Bestimmung kleinster Mengen als Verunreinigung 65; in Milchzucker 65.
Hochpolymere Stoffe, Bestimmung des Molekulargewichts mittels der Ultrazentrifuge 286.
Holz, Bestimmung der Feuchtigkeit 361.
Holzzellstoffe, Bestimmung der organischen Inkrusten 458.
Honig, Bestimmung des Wasser-, bezw. Zucker-(Extrakt-)gehaltes 299.
Hühnereiweiß, Bestimmung der Mannose 210.
Huminsäure, Bestimmung, der Acetylierung und Bromierung 225; in verdünnten Lösungen 228.
Humus, colorimetrische Bestimmung 225.
Humusstoffe, Trennung von organischer Substanz im Boden 223.

Hundehirn, Bestimmung von Äthylalkohol 231.
Hydrastinin, Reaktion 156.
Hydrochinon, Bestimmung 65; in Heringslake und Salzheringen 66.
Hygroskopisches Material, Instrument zur Bestimmung der Feuchtigkeit 361.
Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$), Analyse mit Azofarbstoffen 294.

Indikan, Mikrobestimmung in Blut und Serum 319.
Indikatoren für argentometrische Titrierungen 31.
Inkruste, organische, Bestimmung in Holzzellstoff 458.
Inosit, Nachweis 60.
Inosithexaphosphorsäureester (Phytine), Nachweis 60.
Insektenbekämpfungsmittel, Bestimmung der Oberflächenspannung 146.
Insektenkörpersäfte, enzymatischer Aufbau 451.
Insektenvertilgungsmittel aus Teer- und Mineralölen, Prüfung 139. — Ermittlung, ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe 140; von Schwefel 140.
Inulase, Nachweis 451.
Inulin, photometrische Untersuchung 209.
Invertase, Nachweis 451.
Isolierpappe, Bestimmung der Feuchtigkeit des Rohmaterials 463.
Isopren, Nachweis in Luft 425.
Isopropylalkohol, Bestimmung in Liquor formaldehydi saponatus 309.
Isopropylbenzol, spezifische Wärme und molare Entropie 283.

Jod, Bestimmung in Schilddrüsen und organischem Material 76.
Jodzahl zur Charakterisierung kleiner Fettmengen 233.

Kali, Bestimmung im Boden 146.
Kalium, Bestimmung, der von Kolloidkomplexen adsorbierten Mengen im Boden 223; im Boden 304; in biologischem Material 75; in Serum 76; in Muskeln 76; in Pflanzen 454; in pflanzlichen Geweben 454.
Kaliumantimonjodid, Verwendung als Alkaloidfällungsmittel 156.
Kaliumjodid, Ersatz von Kaliumjodat durch Chloramin-T bei der direkten Titration 371.
Kaliumsulfatlösungen, Farbtonänderungen von mit verschiedenen Indikatoren versetzten Lösungen verschiedener Konzentration beim Erhitzen und Wiederabkühlen 94.
Kalk, Bestimmung, von Calciumoxyd in Brennkalk 372; des landwirtschaftlichen Wertes in bezug auf den Gehalt an freiem Kalk, an Calciumcarbonat und in bezug auf Mahlfeinheit 373. — Untersuchung 372.
Kalkstein, Bestimmung, des landwirtschaftlichen Wertes in bezug auf den Gehalt an freiem Kalk, an Calciumcarbonat und in bezug auf Mahlfeinheit 373; der Kohlensäure 373. — Verwendung von Überchlorsäure an Stelle von Salzsäure bei der Näherungsanalyse von Kalkstein 373. — Untersuchung 372.
Kalomel, Einwirkung auf Alkaloidsalze für die toxikologische Untersuchung 160.
Kaolin, Bestimmung in Streichpapier 460.
Kaolinit, Bestimmung 130.
Karton, Bestimmung der Feuchtigkeit 361.
Kationen, Tüpfelmethode zur Bestimmung in Gegenwart von Phosphat-Ion 179.
Keimfähigkeit physiologisch unreifer Gerste, Bestimmung 443.
Keramik, mechanische Analyse von Rohmaterial 125. — Schnellanalyse für die Rohstoffe der Keramik 127.
Keramische Massen 125.
Kieselsäure, Bestimmung in Ferrosilicium 55.
Kieselsäurehaltige Produkte, Analyse 129.
Klärgeschwindigkeit von Aufschwemmungen zur Bestimmung kleinster Mengen hochmolekularer Stoffe als Verunreinigung 65.
Kobalt, Reaktion mit Doppelrhodaniden 108. — Bestimmung, als Komplexverbindung 357; neben Nickel 359.
Kobalt-Nickel-Legierung, röntgenspektroskopische Bestimmung 44.
Körperflüssigkeiten, Bestimmung, des Harnstoffs und Ammoniaks mit dem Mikroabsorptionsapparat 238; von Kalium 76.
Kohle, Bestimmung des Adsorptionsvermögens in Wein 220.
Kohlendioxyd, Untersuchung in Gasgemischen und Verhüten von Fehlerquellen 427.

Kohlenhydrate, Nachweis 210; pentosanhaltige, Nachweis 211. — Identifizierung 204. — Bestimmung in Eiweißseren 207. — Feststellung des Nachweises und der Menge der in Proteinen enthaltenen Kohlenhydrate 207, 210.

Kohlenhydratgruppen in Proteinen, Anwendbarkeit der Orcinreaktion zur Bestimmung 207, 210.

Kohlenoxyd, Nachweis geringer Mengen in medizinischem Sauerstoff 424. — Bestimmung in Luft 422. — Untersuchungsgerät zur Bestimmung in Luft 422. — Kohlenoxydprüfer für die Untersuchung der Luft in Garagen 422. — Mikrobürette zur Bestimmung 422. — Prüfgerät zur Bestimmung in Verbrennungsabgasen 423.

Kohlenoxydprüfer für die Untersuchung der Luft in Garagen 422.

Kohlensäure, Bestimmung, der Bindefestigkeit in Bier 445; in Kalkstein 373; in der Luft mit Hilfe der Wasserstoff-Ionen-Konzentrationsmessungen 421; in Gasgemischen 426. — Gerät für die Reinheitsprüfung 426. — Gerät zur Bestimmung in geringer Konzentration 432.

Kohlenstoff, colorimetrische Bestimmung 287, 288; in hochkohlenstoffhaltigem Chrom 289; von Kohlenstoff und Schwefel im Stahl 290; im Boden 226, 227; in Ferrosilicium 53; manometrische Mikrobestimmung 229. — Apparatur zur schnellen Bestimmung im Stahl, Eisen und Gußeisen 288, 289, 290. — Verbrennungsapparatur zur Bestimmung im Boden 227.

Kohlenstoff - Chromnickel - Sonderlegierung, Messungen im Funkenspektrum 23.

Kohlenstoffstahl, Bestimmung von Eisencarbid 50.

Kohlenstoffverbindungen, flüssige, Bestimmung der spezifischen Wärme und der molaren Entropie 283.

Kohlenwasserstoffe, ungesättigte und aromatische, Bestimmung in Insektenvertilgungsmitteln 140. — Analyse mit dem Mikrodynamographen 433.

Kolloide, Bestimmung im Boden 376.

Kolloidfragen 286.

Konfitüren, Bestimmung des Wassers 298.

Konserven, optische Untersuchung 297.

Konservendosen, vernierte, Untersuchung 300.

Konservierungsmittel, Nachweis in Lebensmitteln 64. — Untersuchung 63.

Kontaktschwefelsäure. Bestimmung von Arsen in den Gasen der Herstellung von Kontaktschwefelsäure 294.

Konverter-Kupfer-Schlacke, Analyse 435.

Kornbranntwein, Untersuchung mit der Quarzlampe 390.

Korngrößenmessung 69.

Kornzusammensetzung staubförmigen Arbeitsgutes, Bewertung 69.

Kresolseifenlösung, Herstellung 310.

Kryolithe, Bestimmung von Sulfat 437.

Krystallisation von Rübenzucker 70.

Krystallwasserhaltige Salze, Bestimmung des Wassers 362.

Kühler, theoretische Untersuchungen über den Grad der Wirkung 279.

Kuhmilch, Bestimmung von Kupfer 72.

Kupfer, Nachweis in Papier 476. — Bestimmung, in Ferrosilicium 55; in Konverter-Kupfer-Schlacke 435; in Aluminiumlegierungen 436; in Manganbronze 200; in tierischem Material 70, 71; im Blut 71; im Hämoglobin 72; in Kuhmilch 72; in Rattenleber 72; in Wein 216; in Most 218. — Gehalt, in Wein 217, 218; in Most 217.

Kupfercellulose. Unterscheidung von Filmen aus Kupfercellulose von anderen Filmen 461.

Kupferlegierungen, colorimetrische Bestimmung von Antimon 199.

Kupferzahl von Papier, Bestimmung 459.

Laboratoriumskühler, theoretische Untersuchungen über den Grad der Wirkung 279.

Lactalbumin, Gehalt an Galactose 210.

Lactose, Bestimmung mit Hefe 206.

Lebensmittel, Nachweis organischer Konservierungsmittel und künstlicher Süßstoffe 64. — Bestimmung von Zinn 62.

Leber, Bestimmung von Äthylalkohol 231.

Lebertran, Prüfung 319.

Legierungen 199.

Leimungsversuche, Anwendung der Trübungsmessung mit dem Stufenphotometer 69.
Lignin, Bestimmung in Zellstoff 458.
Lipase, Nachweis 451.
Lipoidextrakt, Bestimmung des Unverseifbaren 233.
Liquor formaldehydi saponatus, Bestimmung, des Methylalkohols 310; des Äthylalkohols 310; des Isopropylalkohols 309. — Untersuchung und Beurteilung 309.
Lösungen, Nachweis von Zucker 235.
Lösungsmitteldämpfe, brennbare, Bestimmung der Konzentration in Luft bis zur unteren Explosionsgrenze 424.
Luft, Nachweis, von Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff 424; von Giftstoffen (Acetylen, Benzoldampf, Äthylen, Isopren, Cyclohexandampf) 425. — Bestimmung, der Kohlensäure mit Hilfe von Wasserstoffionen-Konzentrationsmessungen 421; des Kohlenoxyds 422; der Konzentration brennbarer Lösungsmitteldämpfe in Luft bis zur unteren Explosionsgrenze 424; der Verunreinigungen 425; von Schwefeldioxyd 425; des Gehaltes an Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Chlor, Salzsäure und Stickoxyden in atmosphärischer Luft 425. — Untersuchungsgerät zur Bestimmung von Kohlenoxyd 422. — Kohlenoxydprüfer für die Untersuchung der Luft in Garagen 422. — Messung der optischen Dichte von Rauch 425.
Luftfeuchtigkeit, Messung unter Verwendung von Agar-Agar 361.
Lutidin, Bestimmung in Gegenwart von Ammoniak 67.

Magnesia, Bestimmung in Brauwässern und enthärteten Wässern 447.
Magnesium, Nachweis in Papier 457. — Bestimmung, in Gegenwart von Phosphorsäure 200; im Boden 303; in biologischem Material 75; in Serum 75; in Ferrosilicium 55.
Magnesiumchloridlösungen, Farbtonänderung von mit verschiedenen Indikatoren versetzten Lösungen verschiedener Konzentration beim Erhitzen und Wiederabkühlen 94, 96.
Magnesiumsilicate, natürliche, Analyse 130.
Magnesiumsulfatlösungen, Farbtonänderungen von mit verschiedenen Indikatoren versetzten Lösungen verschiedener Konzentration beim Erhitzen und Wiederabkühlen 94, 95.
Mahlprodukte, Nachweis von Arsen und Quecksilber 144.
Maleinsäure, Verwendung als Absorptionsmittel für die quantitative Bestimmung von Butadien in Gasgemischen 429.
Maltose, Nachweis 211. — Veresterung 213. — Reaktion mit Monilia tropicalis 206.
Malz, Bestimmung, der Farbe 444; der diastatischen Kraft 444.
Malzextrakt, Bestimmung, nach der Treberauslaugungsmethode 444; der diastatischen Kraft 444; des Wasser-, bezw. Zucker-(Extrakt-) Gehaltes 299.
Mangan, Tüpfelreaktion 180. — Bestimmung, in Ferrosilicium 54; in Manganbronze 200; in pflanzlichen Produkten 453. — Fällung im Wein durch Ferrocyankalium 218.
Manganbronze, Bestimmung, von Blei 200; von Kupfer 200; von Mangan 200.
Mannose, Nachweis 211. — Bestimmung in Hühnereiweiß 210. — Gehalt, in Serum-Albumin von Pferden 210; in Pferdeserum-Globulin 210; in Weizengliadin 210.
Marmeladen 296. — Bestimmung, des Wassers 298, 299; des Zucker-(Extrakt-)Gehaltes 299. — Optische Untersuchung 297.
Material, tierisches, Bestimmung anorganischer Stoffe 70, 71. — Organisches, Mikroveraschungsverfahren 60. — Feuerfestes, Prüfung 131. — Hygroskopisches, Instrument zur Bestimmung der Feuchtigkeit 361.
Mehl, Bestimmung der Weizenmehlqualität mit mechanischen Apparaten (Farinograph und Fermentograph) 124. — Untersuchung 124. — Verhalten der Fettsubstanz 124. — Backfähigkeitswert 124.
Menschlicher Organismus, Nachweis und Bestimmung organischer Bestandteile 228. — Isolierung und Nachweis physiologisch vorkommenden Äthylalkohols 230, 231.
Mescalin, Reaktion 156.
Metalle, quantitative Bestimmung mit Anthranilsäure 85.

Methanol, Nachweis in Spirituspräparaten 308, 309.
Methylalkohol, Nachweis in Spirituspräparaten 308, 309.
Mikroabsorptionsapparat zur Bestimmung flüchtiger Substanzen, insbesondere von Ammoniak 237.
Mikroanalyse, qualitative, durch Elektrolyse und Spektrographie 241.
Mikrobürette, zur Kohlenoxydbestimmung 422; zur Bestimmung von kleinen Stoffmengen 281. — Bauart einer horizontal angeordneten, mit einer Vorratsflasche verbundenen Mikrobürette 281.
Mikrochemie 70, 228, 312, 449.
Mikrodynamograph zur Analyse von Kohlenwasserstoffen 433.
Mikroheizplatte für die Hydrolyse von Proteinen 360.
Mikrojodzahl zur Charakterisierung kleiner Fettmengen 233.
Mikroveraschungsverfahren für organisches Material 60.
Milch, Nachweis von Nitrat 121. — Bestimmung, des Gefrierpunktes 120; des Fettes 121; von Eisen 121. — Untersuchung 120.
Milchfett, Bestimmung 121.
Milchproben, Ermittlung des Gefrierpunktes 120.
Milchsäure, Bestimmung in Blutfiltraten 234.
Milchzucker, Nachweis hochmolekularer Stoffe als Verunreinigung mit Hilfe der Klärgeschwindigkeit 65.
Mineralböden, mechanische Charakterisierung 376.
Mineralien, fluorescenzanalytische Untersuchungen 365.
Mineralische Verunreinigungen, Bestimmung in Tomatenkonserven 297.
Mineralöle, Bestimmung, in Insektenvertilgungsmitteln 139; auf den Blattoberflächen nach dem Spritzen von Insektenvertilgungsmitteln 141.
Mineralstoffe, Bestimmung in Pflanzen 451.
Mittelwert, theoretische Erörterungen über die Art der Bildung aus mehreren Einzelbestimmungen 284.
Molekulargewicht von synthetischen hochpolymeren Stoffen, Bestimmung mittels der Ultrazentrifuge 286. Beziehungen zwischen Konstitution und Größe der molaren Schmelzpunktserniedrigung organischer Verbindungen bei der Bestimmung 285.
Molybdän, Ermittlung in Gesteinen 195. — Colorimetrische Bestimmung 197; in Stählen 198. — Verwendung von Cyclohexanol bei der colorimetrischen Bestimmung 198.
Monilia krusei, Wirkung auf Kohlenhydrate 205, 206.
Monilia tropicalis, Wirkung auf Kohlenhydrate 205, 206.
Monobenzolsulfosäure, Bestimmung 441.
Monobrombenzol, spezifische Wärme und molare Entropie 283.
Monosaccharide, Nachweis neben reduzierenden Disacchariden 235. — Photometrische Untersuchung 209.
Moorböden, Anwendung der Keimpflanzmethode 148.
Moste, Bestimmung von Kupfer 218. — Untersuchung 219. — Gehalt, an Kupfer 217; an Eisen 219.
Muskel, Bestimmung von Kalium 76.

Natrium, Bestimmung in Glas 134.
Natriumcarbonat, Bestimmung in Schwefelnatriumverbindungen 291.
Natriumchlorid, Bestimmung in Schwefelnatriumverbindungen 290.
Natriumglycerophosphat, maßanalytische Bestimmung 398.
Natriumsulfatlösungen, Farbtonänderungen von mit verschiedenen Indikatoren versetzten Lösungen verschiedener Konzentration beim Erhitzen und Wiederabkühlen 89.
Natriumsulfhydrat, Bestimmung in Schwefelnatriumverbindungen 291.
Natriumsulfid, Bestimmung in Schwefelnatriumverbindungen 291. — Untersuchung 291.
Natriumsulfidprodukte, Untersuchung 290.
Natronzellstoff, mikroskopische Unterscheidung von Sulfitzellstoff mit Hilfe der primären und sekundären Fluorescenz 459.
Naturgase, Bestimmung des Taupunktes 431. — Apparatur zur Bestimmung des Taupunktes 431.
Neon-Argon-Gasgemisch, Untersuchung der Zusammensetzung 430.
Nickel, Tüpfelreaktion 180. — Bestimmung neben Kobalt 359.
Nickel-Kobalt-Legierung, röntgenspektroskopische Untersuchung 44.
Nickellegierungen, Bestimmung von Aluminium 200.

Nicotin, Trennung von Albumin und nichtflüchtigen Alkaloiden in Tabak 451.
Nipagin (p-Oxybenzoesäureester), Nachweis in Lebensmitteln 64.
Nipasol (p-Oxybenzoesäureester), Nachweis in Lebensmitteln 64.
Nitrat, Nachweis in Milch 121. — Colorimetrische Bestimmung 402; mit Nitron 59.
Nitratstickstoff, Bestimmung in Boden und Dünger 305.
Nitrit, jodometrische Bestimmung 59.
Nitritstickstoff, Bestimmung im Boden 305, 306.
Nitrocellulose. Unterscheidung von Filmen aus Nitrocellulose von anderen Filmen 461.
Nitronaphthaline, Farbenreaktionen und spektrophotometrische Bestimmung 188.
m-Nitrotoluol, spezifische Wärme und molare Entropie 283.
Novocainchlorhydrat, Trennung von Cocainchlorhydrat 160.
Nucleinsäure, Bestimmung in tierischen Organen 317.

Oberflächenspannung, Bestimmung 366; bei der Untersuchung von Insektenbekämpfungsmitteln 146. — Gerät 366.
Obstgelee, Bestimmung des Wassers 298.
Obstwein, Nachweis nach dem Sorbitverfahren 215.
Ochsenblut, Bestimmung von Kupfer 72.
Öl, Nachweis und Bestimmung auf Citrusblättern nach dem Spritzen 138. — Bestimmung, von Glycerin 232; in Spirituspräparaten 307. — Verseifung auf dem Objektträger 233. — Extraktion aus einer Seifenemulsion 123.
Ölsardinen, Bestimmung von Blei 125.
Ölschiefer, Untersuchung 68.
Ofenatmosphäre beim Zementbrennen, Bestimmung des Ammoniaks 426.
Oleum, Bestimmung des freien Schwefeltrioxyds 292.
Optische Methoden 363.
Organe, Bestimmung von Eisen 49; tierische, Bestimmung der Nucleinsäure 317.
Organische Bestandteile, Nachweis und Bestimmung in tierischem und menschlichem Organismus 228.
Organisches Material, Bestimmung von Phosphor 78. — Mikroveraschungsverfahren 60.
Organische Substanz, Bestimmung im Boden 227, 305. — Charakterisierung im Boden 223.
Organische Verbindungen, Beziehungen zwischen Konstitution und Größe der molaren Schmelzpunktserniedrigung bei Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen 285.
Organismus, tierischer und menschlicher, Nachweis und Bestimmung organischer Bestandteile 228.
p-Oxybenzoesäure, Nachweis in Lebensmitteln 64.
p-Oxybenzoesäureester, Nachweis in Lebensmitteln 64.
Oxydeinschlüsse, Bestimmung im Stahl 51.
Oxyflavonverbindungen, Bestimmung in Blütenblättern 450.

Papier, Nachweis des Eisens 457. — Bestimmung, der Kupferzahl 459; des Säuregrades 460; von Gelatine 461; von Sulfitschwefel 463. — Analyse zur Bestimmung der Faser 460. — Wollhaltiges, Bestimmung von Wolle 462. — Untersuchung 457.
Papierasche, Titanpigmente enthaltende, Analyse 464. — Bestimmung von Titan 464.
Papierbahnen, Siccometer zur selbsttätigen Bestimmung und Registrierung des Feuchtigkeitsgehaltes 463.
Papierfabrikation, Bewertung der Festigkeit von Zellstoff 461.
Papierindustrie, Ermittlung der Stoffkonsistenz von Halb- und Ganzstoffen 460.
Pektin, Nachweis 211. — Bestimmung in trocknen Apfeltrestern 299.
Pektinpräparate, gelierende, Gelierprobe 299.
Pektinstoffe, colorimetrische Mikrobestimmung 299.
Pentosan, Nachweis 211.
Pentosehaltige Kohlenhydrate, Nachweis 211.
Pepsin, Wertbestimmung 377.
Pepsinpräparate, Wertbestimmung 377.
Peroxyd, Bestimmung geringer Mengen in Äther 439.
Pferdeserum-Globulin, Gehalt an Mannose und Galactose 210.

Pflanzen, Bestimmung, von Kalium 454; der Mineralstoffe 451.

Pflanzenasche, Bestimmung, der Phosphorsäure 455; des Säure-Basen-Gleichgewichts 451.

Pflanzensaft, Mikrobestimmung von reduzierenden Zuckern und Saccharose 449. — Enzymatischer Aufbau 451.

Pflanzenschutzmittel, Nachprüfung 137.

Pflanzenteile, Bestimmung der Oxyflavonverbindungen 450.

Pflanzliche Produkte, Bestimmung von Eisen und Mangan 453.

pH-Bestimmung bei höheren Temperaturen 89.

Phenolasen, Nachweis 451.

Phosgen, technisches chlorhaltiges, Bestimmung der Reinheit 427.

Phosphate, Bestimmung in biologischem Material 77; natürliche, Bestimmung der Titansäure 201.

Phosphat-Ion, Trennung von Erdalkalien 181, 182.

Phosphor, Bestimmung, der von Kolloidkomplexen adsorbierten Mengen im Boden 223; in Ferrosilicium 54; in physiologischen Substanzen 77, 78.

Phosphorite, Bestimmung von Titan 203.

Phosphorpentoxyd, Verwendung als Trockenmittel für Chlorwasserstoffgas 362.

Phosphorsäure, Bestimmung, mittels der Phosphormolybdänblau-Methode und deren Anwendung auf Pflanzenaschen 455; im Boden 146, 148, 153, 223; zur Beurteilung des Düngerbedarfs im Boden 149; colorimetrische Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure 150, 151. — Veränderung der wurzellöslichen Phosphorsäure unter dem Einfluß der Vegetation 149.

Phosphorsäurebedürftigkeit von Böden, Bestimmung 152, 153.

Phosphorwasserstoff, Nachweis in Luft 424.

Phthalsäurediäthylester, Nachweis in alkoholischen Zubereitungen 311.

Physiologische Substanzen, Bestimmung des anorganischen Phosphors 77, 78.

Phytinate, Nachweis 60.

Phytine (Inosithexaphosphorsäureester) Nachweis 60.

Picolin, Bestimmung in Gegenwart von Ammoniak 67.

Pilocarpin, Reaktion 156. — Einwirkung von Kalomel 160.

Plasma, Bestimmung des Harnstoffs 315.

Polarimetrische Analyse, Anwendung 283.

Polarographische Meßmethoden unter Verwendung von Ultraviolettlicht 364.

Polysaccharide, photometrische Untersuchung 209.

Porosität von Schamottemassen, Bestimmung 132.

Porzellan, polarisationsmikroskopische Untersuchung 128.

Potentiometrischer Analysengang 28.

Präcipitinprobe 124.

Präparate, weingeisthaltige, pharmazeutische, Untersuchung 306.

Preßhefe, Nachweis von Bierhefe 447.

Produkte, Kieselsäure und Tonerde enthaltende, Analyse 129.

Propan, Untersuchung in Gasgemischen 427.

Propylen, Untersuchung in Gasgemischen 427.

Proteine, Bestimmung, der Kohlenhydratgruppen mit der Orcinreaktion 207, 210; des labil gebundenen Schwefels 456. — Formalintitration 122. — Hydrolyse bei Verwendung einer Mikroheizplatte 360.

Proteus vulgaris, Wirkung auf Kohlenhydrate 205, 206.

Pyramidon, Reaktionen 379, 381. — Nachweis des Antipyrins 380. — Bestimmung 381.

Pyridin, Bestimmung in Gegenwart von Ammoniak 67.

Pyridinbasen, Bestimmung, in Gegenwart von Ammoniak 67; in Sättigerschwefelsäure 68.

Quecksilber, Nachweis in gebeiztem Getreide 143, 144. — Bestimmung mit Anthranilsäure 85, 87. — Abtrennung und potentiometrische Bestimmung 28.

Quecksilberdoppelrhodanide $[(NH_4)_2Hg(SCN)_4]$, $K_2Hg(SCN)_4$, $Na_2Hg(SCN)_4]$, Verwendung als Reagenzien auf Kobalt 108.

Rahm, frischer, Unterscheidung von durch Verdünnen mit Magermilch auf einen bestimmten Fettgehalt eingestelltem Rahm 121.
Rattenleber, Bestimmung von Kupfer 72.
Rauch. Photoelektrische Messung der optischen Dichte von Rauch in der Luft 425.
Realkrystallsystem, Aufklärung über den Bau 163.
Reststickstoff, Bestimmung im Vollblut oder Serum 312, 313, 314; Mikrobestimmung im Serum 239.
Restzucker, Bestimmung in Rotwein 216.
Rhamnose, Nachweis 211.
Ricinusfettsäure, Nachweis in pharmazeutischen Präparaten 306, 307.
Röntgenspektrographie 42.
Röntgenstrahlen, Absorptionsvermögen 43.
Röstgase, Bestimmung von Schwefeldioxyd 294.
Rohfaser, Bestimmung nach dem Weenderverfahren 456.
Rohmaterial, Analyse für die Keramik 125. — Rohmaterial von Isolierpappen, Bestimmung der Feuchtigkeit 463.
Rohstoffe der Keramik, Schnellanalyse 127.
Rotwein, Bestimmung des Restzuckers 216.
Rübenzucker, Krystallisation 70.
Rückstand, Bestimmung in flüssigem Schwefeldioxyd 293.
Rum, Untersuchung mit der Quarzlampe 391.

Saccharin, Nachweis, in Lebensmitteln 64; in Bier und anderen Getränken 446. — Apparat zum Nachweis 446.
Saccharomyces marxianus, Wirkung auf Kohlenhydrate 205, 206.
Saccharose, Mikrobestimmung in Pflanzensaft 449. — Veresterung 212. — Wirkung und Einfluß von Hefen 206.
Sättigerschwefelsäure, Bestimmung von Pyridinbasen 68.
Säure-Basen-Gleichgewicht, Bestimmung in Pflanzenasche 451.
Säurebeständigkeit von Glas, Untersuchung 135. — Von Geschirremail, Bestimmung 136.
Säuregrad von Papier, Bestimmung 460.
Säuren, organische, Bestimmung der Stärke unter Anwendung der Ultravioletteolorimetrie 365; freie, maßanalytische Bestimmung in Eisensalzlösungen 178; flüchtige, Bestimmung in stark geschwefelten Weinen 218; der gesamten und nichtflüchtigen Säure im Wein 218. — Einfluß auf die potentiometrische Chlorid-Titration 257.
Säurezahl zur Charakterisierung kleiner Fettmengen 233.
Salicin, photometrische Untersuchung 209.
Salicylsäure, Nachweis in Lebensmitteln 64.
Salipyrin, Reaktion 381.
Salpetersäure, colorimetrische Bestimmung 402.
Salze, krystallwasserhaltige, Bestimmung des Wassers 362.
Salzheringe, Bestimmung von Chinon und Hydrochinon 66.
Salzkrystalle, innere Adsorption 161.
Salzsäure, Bestimmung in Abgasen und atmosphärischer Luft 425.
Sardinenkonserven, Vorkommen von Blei 125.
Satinweiß, Ermittlung in Streichpapieren 460.
Sauerstoff, medizinischer, Nachweis geringer Mengen Kohlenoxyd 424. — Gasanalytische Bestimmung, des Stickstoffs 426; in Gas-Luft-Gemischen 427. — Verwendung von Ferrosalzlösungen und von Ferrohydroxydniederschlägen als Reagenzien zur Bestimmung 427.
Schädlingsbekämpfung 137.
Schädlingsbekämpfungsmittel, Bestimmung von Fluor 137.
Schamottemassen, Bestimmung der Porosität 132.
Schamottescherben, Bestimmung der Gasdurchlässigkeit 131.
Schaum, Bestimmung in Bier 448.
Schaumbildungsneigung von Casein, Bestimmung 69.
Schilddrüsen, Bestimmung, von Eisen 73; von Jod 76.
Schlämmanalyse, Vorrichtung für kleine Substanzmengen 125, 126.
Schlämmapparat für Tone 125.
Schlempeessig, Nachweis in Weinessig 123.

Schmelzbarkeit von Email, Bestimmung 136.
Schmelzpunkt 285.
Schmelzpunktserniedrigung. Molare, Beziehungen zwischen der Konstitution und der Größe der Schmelzpunktserniedrigung organischer Verbindungen bei Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen 285.
Schmelzpunktsröhrchen, Kunstgriff zum Festhalten 285.
Schüttelreagensglas 194.
Schwarzlaugen, alkalische, von verschieden hohem Sulfidgehalt, Untersuchung 292.
Schwefel, Nachweis in Insektenvertilgungsmitteln 140. — Bestimmung, neben Kohlenstoff im Stahl 290; in Ferrosilicium 54; in Verbrennungsabgasen 425; in Stählen, Gußeisen usw. durch Verbrennung 438; freier, Bestimmung in verflüssigtem Butan 70; labil gebundener, Bestimmung in Gelatine und Proteinen 456. — Intensität der Verfärbung von blanken Kupfer- und Silberstreifen beim Einhängen in eine Lösung von Schwefel in Benzin 291. — Apparat zur Bestimmung im Stahl 290.
Schwefeldioxyd, Bestimmung, in Luft 425; in Röstgasen 294; in Verbrennungsabgasen 425; in Abgasen und atmosphärischer Luft 425; flüssiges, Bestimmung der Verunreinigungen 293; des Wassers 293; des Rückstandes 293; der Schwefelsäure 293; des Gehaltes an nicht kondensierbaren Gasen 293.
Schwefelkohlenstoff. Intensität der Verfärbung von blanken Kupfer- und Silberstreifen beim Einhängen einer Lösung von Schwefelkohlenstoff in Benzin 291.
Schwefelnatriumprodukte siehe Natriumsulfidprodukte.
Schwefelsäure, Bestimmung, in flüssigem Schwefeldioxyd 293. — Verwendung als Alkaloidfarbreagens 156.
Schwefeltrioxyd, Bestimmung in Verbrennungsabgasen 425; freies, Bestimmung in Oleum 292.
Schwefelverbindungen 290. — Intensität der Verfärbung von blanken Kupfer- und Silberstreifen beim Einhängen von Lösungen in Benzin 291.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung in Abgasen und atmosphärischer Luft 425. — Intensität der Verfärbung von blanken Kupfer- und Silberstreifen beim Einhängen in Lösungen von Schwefelwasserstoff in Benzin 291. — Entfernung mittels Thionatlösungen zur Reinigung von Steinkohlendestillationsgas 292.
Schweinshirn, Bestimmung von Äthylalkohol 231.
Seifenemulsion, Extraktion von Öl 123.
Seifenhaltige Spirituspräparate, Untersuchung 307.
Selen, Bestimmung 57, 58; bromojodometrische Bestimmung in Seleniten, Selenaten und elementarem Selen 58. — Verwendung als Katalysator in der Kjeldahlmethode 254.
Selenate, Bestimmung des Selens 58.
Selendioxyd, Bestimmung 57.
Selenige Säure, Bestimmung 57.
Selenite, Bestimmung des Selens 58.
Serum, Bestimmung, von Calcium 73, 74; von Magnesium 75; von Kalium 76; von Cholesterin 79; des Reststickstoffs 239, 313, 314; des Harnstoffs 313, 315; von Indikan 319.
Serum-Albumin, Gehalt an Mannose und Galactose 210.
Sesquioxyde, Trennung von den Erdalkalien im Boden 304.
Siccometer zur Bestimmung und Registrierung des Feuchtigkeitsgehaltes von Papierbahnen 463.
Siemens-Martin-Stahl, flüssiger, Bestimmung des gelösten Eisenoxyduls 50. — Fluchtlinientafel zur Berechnung von Eisenoxydul 50.
Silber, quantitative Bestimmung, mit Dithizon 1; neben Arsen 14; neben Antimon 15; neben Kupfer 16; neben Quecksilber 18; neben Gold 20; im Blei 11; im Zink 13; im Cadmium 14; im Wismut 15.
Silicate 125. — Unlösliche, Bestimmung der Kieselsäure 81. — Aufschluß mit Natriumamid 118.
Silicium, volumetrische Bestimmung in Silicofluoriden in Gegenwart von Berylliumfluoriden 406.
Skopolamin, Reaktion 156.
Sojalecithinprodukte, Untersuchung 123.

Sorbit, Nachweis, in Wein bei Gegenwart von Dulcin und Saccharin 214; in Obstwein 215.

Spektralanalyse, quantitative 42. — Messungen im Funkenspektrum einer schwefelhaltigen Chromnickel-Kohlenstoff-Sonderlegierung 23. — Mikrochemische im Hochfrequenzfunken 321. — Trennungsgang 327. — Empfindlichkeit im Gruppennachweis 328.

Spektrographie, Anwendung bei der qualitativen Mikroanalyse 241.

Spezifische Wärme verschiedener flüssiger Kohlenstoffverbindungen 283.

Spirituosen, Untersuchungen mit der Quarzlampe 388.

Spiritus Ammonii aromaticus, Gehaltsbestimmung 312.

Spirituspräparate, Nachweis des Methanols 308, 309. — Bestimmung des Öls 307. — Seifenhaltige, Untersuchung 307.

Spritzrückstände, Bestimmung von Blei 137.

Stähle, colorimetrische Bestimmung, des Molybdäns 198; von Eisencarbid 50; von Eisenoxydul in flüssigem Siemens-Martin-Stahl 50; der Oxydeinschlüsse 51; von Aluminiumoxyd 51; des Schwefels durch Verbrennung 438; des Kohlenstoffs 287, 288; von Kohlenstoff und Schwefel 290. — Apparatur zur schnellen Bestimmung des Kohlenstoffs 288, 289.

Stärke, Nachweis 211; in Milchzucker 65. — Veresterung 213.

Stahlofenschlacken, saure, Bestimmung des Ferroeisens neben Ferrieisen 50.

Staubförmiges Arbeitsgut, Bewertung durch Kornzusammensetzung 69.

Steinkohlendestillationsgas, Entfernung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff zwecks Reinigung 292.

Sterine, Anwendung der polarimetrischen Analyse 283.

Stickoxyde, Bestimmung, in Abgasen und atmosphärischer Luft 425; in Brenngasen 428.

Stickoxydul, Bestimmung der Reinheit 428.

Stickstoff, Bestimmung, im Boden 305; in Casein 68; in Ferrosilicium 55; gasanalytische Bestimmung im Sauerstoff 426; von Pflanzen aufnehmbarer, Bestimmung im Boden 306; Mikrobestimmung im Serum 239.

Stoffe, hochmolekulare, Nachweis und Bestimmung kleinster Mengen 65; in Milchzucker 65. — Hochpolymere, Bestimmung des Molekulargewichts mit der Ultrazentrifuge 286; anorganische, Bestimmung in tierischem Material 70, 71.

Stoffkonsistenz von Halb- und Ganzstoffen der Papierindustrie, Ermittlung 460.

Streichpapiere, Analyse 460.

Strömungsmesser 360.

Strychnin, Trennung von Brucin 158. — Mikroskopische Charakterisierung 160.

Sublimat, maßanalytische Bestimmung mit Bleisulfid 185.

Substanz, organische, Bestimmung im Boden 227, 305. — Charakterisierung im Boden 223. — Flüchtige, Mikroabsorptionsapparat zur Bestimmung 237. — Hilfsgerät zum Einfüllen abgewogener fester Substanzen durch enge Öffnungen 281.

Süßstoffe, künstliche, Nachweis in Lebensmitteln 64.

Sulfat, Bestimmung, in Kryolithen 437; in Gegenwart von Chromaten 437.

Sulfat-Zellstoff, gebleichter, Unterscheidung von Sulfitzellstoff 458.

Sulfide, Bestimmung unter Verwendung von Ultraviolettlicht 365.

Sulfit, Bestimmung in Schwefelnatriumverbindungen 290; potentiometrische Bestimmung 113. — Potentiometrische Titration allein und in Gegenwart von Hyposulfit 392.

Sulfit-Ionen, Bestimmung in frischen Blättern 293.

Sulfitschwefel, Bestimmung, in Fasern und Geweben 463; in Papier 463.

Sulfitzellstoff, Unterscheidung, von gebleichtem Sulfatzellstoff 458; von Natronzellstoff 459.

Sulfoxylat, potentiometrische Titration allein und in Gegenwart von Hyposulfit 392, 395.

Tabak, Bestimmung der Feuchtigkeit 361. — Trennung des Nicotins von Albumin und nichtflüchtigen Alkaloiden 451.

Tabletten, Bestimmung der Alkaloide 155.
Tannin, Nachweis mit Antipyrin 159. — Tannin der Spirogyren-Vakuolen, Mikroreaktion 451. — Verwendung als Fällungsmittel von Alkaloiden 159.
Tantal, röntgenspektroskopische Bestimmung 45.
Taupunkt, Bestimmung in Naturgasen 431. — Apparatur zur Bestimmung 431.
Teerdestillat-Spritzwässer 141.
Teilstrahlungspyrometrie 363.
Tetrahydronaphthalin, Farbreaktionen zur Unterscheidung von Decahydronaphthalin 414.
Thallium, Bestimmung 372.
Theobromin, Reaktion 156.
Theophyllin, Reaktion 156.
Thiophen. Intensität der Verfärbung von blanken Kupfer- und Silberstreifen beim Einhängen in eine Lösung von Thiophen in Benzin 291.
Thiosulfat, Bestimmung in Schwefelnatriumverbindungen 290.
Thiosulfat-Ion, Reaktion 194.
Thymonucleinsäure, Farbreaktionen und Bestimmung in Tierorganen 317.
Tiere, Bestimmung von physiologisch vorkommenden Äthylalkohol in Blut und Geweben 231.
Tierisches Material, Bestimmung anorganischer Stoffe 70, 71.
Tierischer Organismus, Nachweis und Bestimmung organischer Bestandteile 228. — Bestimmung, der Nucleinsäure 317; der Thymonucleinsäure 317. — Isolierung und Nachweis physiologisch vorkommenden Äthylalkohols 230, 231.
Tinctura Valerianae aetherea, Bestimmung von Äther 312.
Titan, Bestimmung, in Ferrosilicium 54; in Papierasche 464; in Streichpapier 460; volumetrische Bestimmung 200. — Verwendung von Titandioxyd als Titersubstanz 200.
Titandioxyd, Darstellung und Verwendung als Titersubstanz bei der volumetrischen Bestimmung von Titan 200, 201.
Titanpigmente, Bestimmung in Papierasche 464.
Titansäure, Bestimmung in natürlichen Phosphaten 201.
Titrierungen, argentometrische, Indikatoren 31.
m-Toluidin, spezifische Wärme und molare Entropie 283.
o-Toluidin, spezifische Wärme und molare Entropie 283.
Tomatenkonserven, Bestimmung der mineralischen Verunreinigungen 297. — Berechnung der Trockensubstanz 67.
Tomatenmark, Bestimmung der Trockensubstanz mit dem Tomaten-Refraktometer 297.
Ton, Analyse mit besonderer Berücksichtigung der Tonfraktionen des Bodens 130. — Schlämmapparat 125.
Tonerdehaltige Produkte, Analyse 129.
Torfstreu, Bestimmung der Wasseraufsaugungsfähigkeit 227. — Probenahme und Untersuchung 227.
Transparentpapiere, Untersuchung 461.
Traubensaft, Analyse 219.
Trinkbranntwein, Untersuchung mit der Quarzlampe 391.
Trisaccharide, photometrische Untersuchung 209.
Trockengeschwindigkeit im Exsiccator über konz. Schwefelsäure und anderen Trockenmitteln 362.
Trockenmittel, Wirksamkeit 362. — Verwendung von Phosphorpentoxyd für Chlorwasserstoffgas 362. — Trockengeschwindigkeit im Exsiccator über konz. Schwefelsäure und anderen Trockenmitteln 362.
Trockensubstanz, Bestimmung in Tomatenmark mit dem Tomaten-Refraktometer 297. — Berechnung in Tomatenkonserven 67.
Trocknung 360.
Trübungsmessung für Leimungsversuche mit dem Stufenphotometer 69.
Tyrosinase, Nachweis 451.

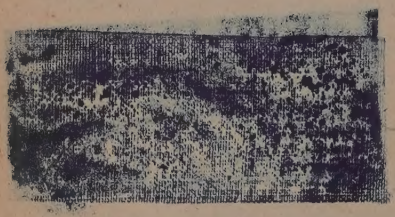
Überführungszahlen, Bestimmung 283.
Ultraviolettcolorimetrie für die Bestimmung der Stärke von organischen Säuren und Basen 365.
Ultraviolettlicht, Bestimmung von Spuren von Sulfiden mit ultraviolettem Licht 365. — Verwendung bei polarographischen Messungen 364.

Ultrazentrifuge, Verwendungsgebiet 286. — Anwendung zur Bestimmung des Molekulargewichts von synthetischen hochpolymeren Stoffen 286.
Unverseifbares, Bestimmung in Lipoidextrakt 233.
Urease, Nachweis 451.
Urin, Gasmeßbürette zur Bestimmung von Harnstoff 433.

Vakuummikrotrockner 360.
Vakuumspektrograph 43.
Vanadin, volumetrische Bestimmung, neben Eisen, Chrom und Molybdän 368; mit Kaliumjodat 370; colorimetrische Bestimmung 372.
Veraschung von organischem Material 60.
Verbindungen, organische, Beziehungen zwischen Konstitution und Größe der molaren Schmelzpunktserniedrigung bei Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen 285.
Verbrennungsabgase, Bestimmung, von Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Chlor, Salzsäure und Stickoxyden 425; von Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd 425. — Prüfgerät zur Bestimmung von Kohlenoxyd 423.
Verbrennungsanalyse von Gasen, Fehlerquellen 428.
Verbrennungsapparatur zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Boden 227.
Verbrennungsofen, elektrischer 282.
Veresterung, Anwendung in indifferenten Verdünnungsmitteln 212.
Verseifungszahl zur Charakterisierung kleiner Fettmengen 233.
Verteilungskoeffizient, geochemischer, von Elementen 46.
Verunreinigungen, Bestimmung, in Luft 425; in flüssigem Schwefeldioxyd 293; mineralische, Bestimmung in Tomatenkonserven 297.
Verwitterung von Glas, Untersuchung 135.
Verzinnte Gefäße, Bestimmung, von Blei 61; von Zinn 61.
Viscose, Unterscheidung von Filmen aus Viscose von anderen Filmen 461.
Vitamin C, Herstellung aus Hagebutten 296.
Vollblut, Bestimmung, des Reststickstoffs 312, 313; des Harnstoffs 312, 314, 315.
Vorlage für die fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck 280.

Wachstumsschäden von Pflanzen, Nachweis 293.
Waschapparat zur Bestimmung der Haltbarkeit von Farben auf Bekleidungsstoffen 144.
Wasser, Bestimmung, in Bleicherden 377; in Casein 68; in Marmeladen, Konfitüren und Obstgelee 298, 299; in Malzextrakten und Honig 299; des gebundenen Wassers im Boden 301; nach der Alkoholmethode in natürlichen Bodenproben und künstlichen Bodengemischen 301; in krystallwasserhaltigen Salzen 362; in flüssigem Schwefeldioxyd 293; in Torfstreu 227; in Weizen 361; enthärtete, Bestimmung der Magnesia 447. — Doppelt destilliertes, Apparatur zur Herstellung 280.
Wasseraufsaugungsfähigkeit von Torfstreu, Bestimmung 227.
Wasserbad für mikroanalytische Zwecke 359.
Wasserdampf, Bestimmung von darin enthaltenen Gasen 433. — Gerät zur Bestimmung in geringer Konzentration 432.
Wein, Nachweis, von Sorbit bei Gegenwart von Dulcin und Saccharin 214; des Benzalsorbits 214. — Bestimmung, von Kupfer 216; der gesamten und nichtflüchtigen Säure 218; von Alkohol 218; des Extraktes 221; stark geschwefelte Weine, Bestimmung der flüchtigen Säure 218. — Fällung des Mangans durch Ferrocyankalium 218. — Gehalt an Kupfer 217, 218. — Adsorptionsvermögen von Kohle 220.
Weinbrand, Untersuchung mit der Quarzlampe 388.
Weinbrand-Verschnitte, Untersuchung mit der Quarzlampe 388.
Weinessig, Nachweis, von Benzalsorbit 215; von Schlempeessig 123.
Weinextrakt, Bestimmung 221.
Weingeisthaltige pharmazeutische Präparate, Untersuchung 306.
Weinkorn, Untersuchung mit der Quarzlampe 390.
Weizen, Bestimmung des Wassers 361.
Weizengliadin, Gehalt an Mannose 210.
Weizenmehl, Bestimmung der Qualität mit mechanischen Apparaten 124.

Wirkungsgrad von Laboratoriumskühlern 279.
Wismut, Bestimmung von Silber 15.
Wolfram, Ermittlung in Gesteinen 195. — Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen 197; volumetrische Bestimmung 198; in Wolframiten 199.
Wolframit, Bestimmung des Wolframs 199.
Wolle, Bestimmung in wollhaltigem Papier 462.
Wollpapiere, Untersuchung 462.
Würze, Bestimmung, der verschiedenen Zuckerarten 443; der kolloiden Eiweißstoffe durch Adsorption mit aktiver Kohle 443. — Untersuchung 443.

Zellstoff, Bestimmung von Lignin 458. — Bewertung nach der Kupferoxydammoniak-Viscositätsprobe 459. — Bewertung der Festigkeit 461. — Untersuchung 457.
Zementbrennen, Bestimmung von Ammoniak in der Ofenatmosphäre 426.
Zimtsäure, Nachweis in Lebensmitteln 64.
Zink, Nachweis in Papier 457. — Bestimmung, von Silber 13; in Konverter-Kupfer-Schlacke 435; in Streichpapier 461.
Zinn, Bestimmung, in Cassiteriterzen 434; in verzinnten Gefäßen 61; in Lebensmitteln 62; in Fischkonserven 63; in Konverter-Kupfer-Schlacke 436.
Zirkon, quantitative Bestimmung mit o-Oxychinolin 101.
Zubereitungen, alkoholische, Nachweis von Phthalsäurediäthylester 311.
Zucker, Nachweis in Harn und anderen Lösungen 235. — Bestimmung, in Bier und Würze 443; in Marmeladen, Malzextrakten und Honig 299; reduzierende, Mikrobestimmung in Pflanzensaft 449.

R